
Field-Cycling NMR bei extrem kleinen Larmor-Frequenzen – Entwicklung und Anwendung

Field-Cycling NMR at Ultra Low Larmor Frequencies – Development and Application

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von
Holger Benjamin Kresse, M.Sc. aus Groß-Gerau

1. Gutachten: Prof. Dr. Franz Fujara
2. Gutachten: Prof. Dr. Ernst Rößler

Tag der Einreichung: 17. Mai 2016
Tag der Prüfung: 27. Juni 2016
Darmstadt 2016 — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik

Field-Cycling NMR bei extrem kleinen Larmor-Frequenzen – Entwicklung und Anwendung
Field-Cycling NMR at Ultra Low Larmor Frequencies – Development and Application

Genehmigte Dissertation von Holger Benjamin Kresse, M.Sc. aus Groß-Gerau

1. Gutachten: Prof. Dr. Franz Fajara
2. Gutachten: Prof. Dr. Ernst Röbler

Tag der Einreichung: 17. Mai 2016

Tag der Prüfung: 27. Juni 2016

Darmstadt 2016 — D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 17. Mai 2016

(Holger Benjamin Kresse)



Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Weiterentwicklung des in Darmstadt vorhandenen Field-Cycling (FC) NMR-Magneten zu extrem kleinen Larmor-Frequenzen beschrieben. Das Magnetfeld wird je nach benötigter Stärke von verschiedenen Spulen erzeugt. Dabei werden äußere statische Felder durch drei senkrecht angeordnete, mit konstantem Strom betriebene Spulen kompensiert. Unterhalb von einem Kilohertz ^1H Larmor-Frequenz wird das Magnetfeld über einen dreiachsigen Fluxgate-Sensor mit einer weiteren dreidimensionalen Anordnung von Spulen geregelt.

Für Messungen in kleinen Magnetfeldern ist eine direkte Kalibrierung mittels FC NMR nötig, dazu werden verschiedene Methoden vorgestellt: (i) Larmor-Präzession im schräg stehenden Evolutionsfeld, (ii) simultane Messung von Relaxation und Larmor-Frequenz im schräg stehenden Evolutionsfeld sowie (iii) Quermessungen mit und ohne Einstrahlung zusätzlicher magnetischer Wechselfelder.

Das kleinste stabile Feld im Magneten, das mit der FC NMR nachgewiesen werden konnte, hat eine ^1H Larmor-Frequenz von 3,4 Hz, was einer Stärke von weniger als 100 nT entspricht. Eine simultane Messung der Spin-Gitter-Relaxation und des Evolutionsfeldes konnte noch bei einer Larmor-Frequenz von 7,2 Hz durchgeführt werden. In Quermessungen unter Einstrahlung zusätzlicher magnetischer Wechselfelder wurden Strukturen des Anregungsprofils der Einstrahlung nachgewiesen, dies weist auf eine hohe Stabilität und Homogenität des Feldes hin.

Die Flüssigkeit Tetradekan bei Raumtemperatur zeigt wie erwartet keine Dispersion der Spin-Gitter-Relaxation bis hinunter zu Larmor-Frequenzen von etwa 7 Hz. Bei Wasser hingegen wurde unterhalb von ungefähr einem Kilohertz eine Frequenzabhängigkeit der Relaxation gemessen, welche auf Protonenaustausch zwischen Wassermolekülen mit verschiedenen Sauerstoffisotopen zurückzuführen ist.

Bei Verwendung einer weiteren Stromquelle von Siemens können Magnetfelder von bis zu zwei Tesla kurzzeitig erzeugt werden. Der Messbereich des FC-Magneten erstreckt sich damit über mehr als sieben Dekaden: Von etwa 7 Hz bis zu 85 MHz.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Ernst Rößler, Universität Bayreuth, wurde die Dynamik linearer Polymerschmelzen unter anderen von Polybutadien und Polydimethylsiloxan molekulargewichtsabhängig mit der FC NMR untersucht. Mithilfe von Isotopenverdünnungsexperimenten konnte die intra- und die intermolekulare Relaxation getrennt werden. Aus Letzterer wurde das zeitabhängige segmentale mittlere Verschiebungsquadrat berechnet, welches mit dem vorhergesagten Verhalten in den Regimen I und II des Tube-Reptation-Modells gut übereinstimmt. Durch Ergänzung des mittleren Verschiebungsquadrats auf längerer Zeitskala mithilfe der Feldgradienten NMR konnten alle vier Regime dieses Modells experimentell bestätigt werden.

Zusätzlich wurde die Ionendynamik in metallischem Lithium als Modellsystem mit der ^7Li FC NMR untersucht. Durch die Auswertung der Relaxationsraten mit verschiedenen, möglichst einfachen Modellen konnte die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit bzw. des Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten anderer Messmethoden bestätigt die ^7Li FC NMR als geeignetes Verfahren zur Untersuchung von Lithium-Ionendynamik in einem großen Frequenzbereich.

Abstract

In this thesis the further development of the field-cycling (FC) magnet located in Darmstadt down to ultra low Larmor frequencies is described. The magnetic field is generated by different coils depending on the required strength. A three dimensional setup of coils, which are driven by constant current, compensates unwanted static magnetic fields. Employed fields below one kilohertz are controlled by another three orthogonal coils, which are regulated by a three axis fluxgate sensor.

A direct field calibration with FC NMR is needed for precise measurements in low magnetic fields. Three different procedures are presented: (i) Larmor precession in a tilted evolution field, (ii) simultaneous measurements of relaxation and Larmor frequency in a tilted evolution field, and (iii) transversal measurements with and without additional irradiation of alternating magnetic fields.

The lowest stable field reached and detected by FC NMR has a Larmor frequency of 3.4 Hz according to a field strength below 100 nT. A simultaneous measurement of relaxation and Larmor frequency could be performed at 7.2 Hz. The frequency dependence of a transversal measurement under irradiation of an additional alternating field shows the structure of the excitation profile, which indicates a highly stable and homogeneous field.

By using another current source magnetic fields up to two tesla can be temporarily produced. In combination the field range of the magnet covers more than seven decades: From about 7 Hz up to 85 MHz.

The dynamics of linear polymer melts polybutadiene and polydimethylsiloxane were investigated among others by FC NMR for different molar masses in cooperation with the group of Ernst Rössler from the University of Bayreuth. The intra- and the intermolecular relaxation was separated by isotope dilution experiments. Thereby, the time dependence of the segmental mean square displacement could be calculated from the intermolecular relaxation, which is in good accordance with the predictions of the tube-reptation model in the regimes I and II. These measurements of the mean square displacement could be extended by field gradient NMR to longer times and thereby all four regimes of the this model could be experimentally confirmed.

In addition, the dynamics of lithium ions were studied by using ^7Li FC NMR in lithium metal as a model system. The relaxation rates were analyzed by different simple models to extract the temperature dependence of the correlation time and the diffusion coefficient. A good agreement with other methods from literature was discovered. Thus, it can be concluded that ^7Li FC NMR is an appropriate method for the investigation of lithium ion dynamics in a wide frequency range.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Grundlagen	10
2.1	Grundlagen der NMR	10
2.1.1	Zeeman-Wechselwirkung	10
2.1.2	Klassische Beschreibung der NMR	10
2.1.3	Detektion	12
2.2	Wechselwirkung in der NMR	12
2.2.1	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	13
2.2.2	Quadrupol-Wechselwirkung	13
2.2.3	Andere Wechselwirkungen in der NMR	14
2.3	Relaxation	14
2.3.1	Spin-Gitter-Relaxation	15
2.3.2	Spin-Gitter-Relaxation durch fluktuierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung	16
2.3.3	Spin-Gitter-Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung	17
2.3.4	Spin-Spin-Relaxation	17
2.3.5	Relaxation einfacher Flüssigkeiten	18
2.3.6	Korringa-Relaxation	19
2.4	Intermolekulare Relaxation und Diffusion	19
2.4.1	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch Spin-Gitter-Relaxation	20
2.4.2	Bestimmung von $\langle r^2(t) \rangle$ durch intermolekulare Spin-Gitter-Relaxation	21
2.5	Pulsfolgen	23
2.5.1	Inversion- und Saturation-Recovery-Experiment	23
2.5.2	Hahn-Echo-Experiment	24
2.5.3	Solid-Echo-Experiment	24
2.6	Field-Cycling NMR	25
2.7	Spektraldichte, Suszeptibilität und Frequenz-Temperatur-Superposition	27
2.8	Feldgradienten NMR	29
2.8.1	Stimuliertes Echo-Experiment im statischen Feldgradienten	29
2.8.2	Diffusion im statischen Feldgradienten	30
2.8.3	Anomale Diffusion im statischen Feldgradienten	32
2.9	Polymere und Polymerdynamik	33
2.9.1	Polymere	33
2.9.2	Brown'sche Molekularbewegung und Selbstdiffusion	33
2.9.3	Rouse-Modell für Polymerdynamik	34
2.9.4	Tube-Reptation-Modell für Polymerdynamik	35
2.10	Ionenleitung in Festkörpern	38

3	Experimentelles	40
3.1	Field-Cycling-Relaxometrie	40
3.2	Aufbau des Field-Cycling-Relaxometers	40
3.2.1	Field-Cycling-Magnet	41
3.2.2	Stromquellen für die Hauptspule	45
3.2.3	Timing und Schaltzeiten der Spulen	47
3.2.4	Probenköpfe	49
3.2.5	Field-Cycling-Konsole	50
3.3	Kalibrierung kleiner Magnetfelder mit Field-Cycling NMR	51
3.3.1	Kalibrierung mittels Larmor-Präzession im schräg stehenden Evo- lutionsfeld	51
3.3.2	Simultane Messung von Magnetfeldstärke und Spin-Gitter-Relaxa- tionszeit	53
3.3.3	Kalibrierung mit Continuous Wave Einstrahlung	54
3.4	Datenaufnahme in der Field-Cycling NMR	57
3.5	Solid-Echo-Messungen in der Field-Cycling NMR	60
3.6	Diffusometrie im statischen Feldgradienten	62
3.6.1	Experimentelle Details	62
3.7	Proben und Probenpräparation	64
4	Stand der Forschung	66
4.1	Field-Cycling NMR in extrem niedrigen Magnetfeldern	66
4.2	Untersuchung der Polymerdynamik	67
4.2.1	Untersuchung der Polymerdynamik mit Field-Cycling NMR	68
5	Ergebnisse und Diskussion	71
5.1	Erzeugung und Nachweis extrem kleiner Evolutionsfelder mit der FC NMR	71
5.1.1	Larmor-Präzession und simultane Messung von Relaxation und Larmor-Frequenz im schräg stehenden Evolutionsfeld	71
5.1.2	Quermessung mit CW-Einstrahlung	74
5.1.3	Quermessung ohne CW-Einstrahlung	75
5.1.4	Relaxationsdispersion von Tetradekan	76
5.1.5	Relaxationsdispersion von Wasser	77
5.1.6	Limitierungen extrem kleiner Evolutionsfelder in der FC NMR . . .	80
5.2	Polymerdynamik	80
5.2.1	Untersuchung der Polymerdynamik mit FC NMR	80
5.2.2	Untersuchung der Polymerdynamik mit SFG NMR	82
5.2.3	Untersuchung der Polymerdynamik mit einer Kombination aus FC und SFG NMR	83
5.3	Lithium-Ionen Dynamik in metallischem Lithium	86
6	Zusammenfassung und Ausblick	92
A	Abkürzungsverzeichnis	95

B	Abbildungsverzeichnis	97
C	Literaturverzeichnis	101
D	Eigene Veröffentlichungen	109
E	Lebenslauf	111

1 Einleitung

Die Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ist ein sehr nützlicher physikalischer Effekt, mit dem sich unter anderem molekulare Dynamik sowie chemische Strukturen untersuchen lassen und für Tomographie genutzt werden kann. Für die Erforschung molekularer Dynamik, welche sich über viele Größenordnungen in der Zeit erstreckt, stehen innerhalb der NMR diverse auf verschiedenen Zeitskalen sensitive Experimente zur Verfügung. Die Zeitskala beginnt bei der inversen Larmor-Frequenz durch Relaxometrie-Messungen (Nano- bis Mikrosekunden), geht über die Analyse der Linienbreite (Mikro- bis Millisekunden) und endet bei stimulierten Echos (Millisekunden bis Stunden).

Bei klassischer Relaxometrie wird die Temperatur in einem Kryomagneten bei fester Larmor-Frequenz variiert. Ohne ein passendes Modell der Spektraldichte, dem Frequenzspektrum der molekularen Bewegung, ist es nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten der molekularen Bewegung in einem großen Bereich zu bestimmen. In der Field-Cycling (FC) NMR wird hingegen das Magnetfeld und damit die Frequenz variiert, wodurch man einen direkten Zugang zur Spektraldichte bekommt. Zusätzlich kann der Zeitbereich bei dieser Methode durch die Verwendung kleiner Magnetfelder zu langen Zeiten hin erweitert werden.

Eine Möglichkeit ein variables Magnetfeld zu erzeugen ist ein Elektromagnet, in diesem Fall spricht man von elektronischem oder Fast-Field-Cycling. Zur Untersuchung langsamer Dynamik, wie sie zum Beispiel im Fall von langkettigen Polymeren existiert, sind FC NMR-Messungen bei kleinen Frequenzen bzw. in kleinen Magnetfeldern nötig. Das Ziel dieser Arbeit ist es, den in Darmstadt vorhandenen FC-Magneten zu extrem kleinen Larmor-Frequenzen weiterzuentwickeln und die FC NMR als verlässliche Methode zur Untersuchung molekularer Dynamik auf langen Zeitskalen zu etablieren. Neben dem technischen Aufwand zum Erreichen und Stabilisieren extrem kleiner Magnetfelder, die weit unterhalb des Erdmagnetfeldes liegen, ist eine exakte Kalibrierung dieser wichtig. Durch Magnetfeldinhomogenitäten, welche auch vom Probenkopf verursacht werden können, kann das Feld am Ort der Probe und wenige Zentimeter daneben deutlich verschieden sein. Aus diesem Grund ist eine direkte Kalibrierung mittels FC NMR nötig.

Diese Entwicklungen sind Teil eines Kooperationsprojektes mit der Arbeitsgruppe von Ernst Rößler, Universität Bayreuth, welches von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert wird. Dabei geht es um die Untersuchung der Dynamik langkettiger linearer Polymerschmelzen mithilfe der FC NMR, wobei die technischen Entwicklungen sowie die Messungen bei kleinen Frequenzen in Darmstadt stattfinden. In Bayreuth erfolgt die Auswahl und Präparation der Proben, weitere FC NMR Messungen bei höheren Frequenzen sowie die Auswertung der Daten.

Neben dem allgemeinen Streben nach Erkenntnisgewinn ist Motivation dieses Projekt durch die bedeutende Rolle von Kunststoffen gegeben, welche immer häufiger auch als „High-Tech-Materialien“ in vielen Bereichen eingesetzt werden. Diese bestehen aus Polymeren und ihre mechanischen Eigenschaften hängen nicht nur von der molekularen Struktur, sondern auch von der molekularen Dynamik ab. Die FC NMR kann insbeson-

dere bei kleinen Magnetfeldern dabei helfen, die elementaren Prozesse zu verstehen, um zielgerichtet neue Materialien zu entwickeln.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit sind die technischen Details der notwendigen Entwicklungen am FC-Magneten und die verschiedenen Methoden zur direkten Kalibrierung kleiner Magnetfelder mittels FC NMR dargelegt. Schließlich ist der Nachweis der kleinsten erreichten Magnetfelder sowie die Stabilität dieser gezeigt. Im Rahmen des Gemeinschaftsprojekts wurden FC NMR-Messungen an diversen Polymeren durchgeführt und analysiert. Davon sind in dieser Arbeit die beiden Polymersysteme vorgestellt, bei denen das segmentale mittlere Verschiebungsquadrat durch Isotopenverdünnungsexperimente bestimmt wurde. Diese Messungen wurden durch Diffusionsmessungen im statischen Feldgradienten ergänzt, dadurch konnte die Polymerdynamik über alle Regime des gängigen Tube-Reptation-Modells verfolgt und mit den Vorhersagen dieses Modells verglichen werden.

Ein wichtiges Resultat dieser Arbeit außerhalb des Gemeinschaftsprojekts ist der Test der ^7Li FC NMR zur Untersuchung der Dynamik von Lithium-Ionen. Dazu wurde metallisches Lithium verwendet, welches bereits mit diversen Methoden ausführlich erforscht wurde. Aufgrund der hohen Energie- und Leistungsdichte werden heutzutage die meisten Akkumulatoren auf der Basis von Lithium-Ionen gebaut. Um die Eigenschaften von Lithium-Akkumulatoren noch weiter zu verbessern und die Sicherheit dieser zu erhöhen, ist eine gezielte Suche nach neuen Materialien notwendig. Diese Suche setzt ein Verständnis der mikroskopischen Prozesse voraus und dazu kann die ^7Li FC NMR einen Beitrag liefern. Dies zeigt ein Vergleich der Resultate der mit der FC NMR untersuchten Ionendynamik in metallischem Lithium mit den Ergebnissen der einschlägigen Literatur.

An dieser Stelle sei bereits angemerkt, dass in Frequenzeinheiten angegebene Magnetfeldstärken sich immer auf die Larmor-Frequenz von Protonen beziehen, sofern dies nicht anders gekennzeichnet ist oder es sich um Messungen an einem anderen Kern handelt.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel richtet vor allem an die Leser, die mit dem Gebiet der NMR und molekularer Dynamik nicht oder nur wenig vertraut sind. Die Grundlagen der NMR und FC NMR sowie die wichtigsten Wechselwirkungen, Relaxationsmechanismen und Pulsfolgen sind auf möglichst kurze und anschauliche Weise dargelegt. Ebenso sind die Ansätze sowie die Resultate einfacher Polymermodelle und ionischer Leitfähigkeit kurz beschrieben.

Für diese Arbeit essentiell und vermutlich ebenfalls interessant für den auf dem Gebiet der NMR erfahrenen Leser ist die intermolekulare Relaxation (Kap. 2.4), welche daher ausführlicher beschrieben ist. Aus der Zeitabhängigkeit der intermolekularen Relaxationsrate lässt sich der molekulare Diffusionskoeffizient sowie das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat bestimmen.

2.1 Grundlagen der NMR

Die methodischen und theoretischen Grundlagen der NMR, die für das Verständnis der Messungen bzw. der Interpretation der Messdaten wichtig sind, werden im Folgenden kurz beschrieben. Für eine detaillierte und tiefer gehende Beschreibung sei auf folgende Standardwerke der NMR verwiesen [1–6].

2.1.1 Zeeman-Wechselwirkung

Die magnetische Kernspinresonanz, NMR, beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem Kernspin und einem äußeren Magnetfeld B_0 für Spins $I > 0$. Die dominierende Wechselwirkung ist normalerweise die Zeeman-Wechselwirkung, dabei spalten ohne Magnetfeld entartete Energieniveaus E_m im Magnetfeld auf. Diese Aufspaltung verläuft linear mit dem Magnetfeld: $E_m = m\gamma\hbar B_0$ mit der magnetischen Quantenzahl m und dem gyromagnetischen Verhältnis γ . Der Energieunterschied zwischen den beiden Niveaus eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerns ist $\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0$ mit der Larmor-Frequenz:

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.1)$$

Wasserstoffkerne (Protonen) sind Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne und besitzen ein gyromagnetisches Verhältnis von $\gamma_{1H} = 2\pi \cdot 42,56 \text{ MHz T}^{-1}$, durch Hochfrequenzeinstrahlung im Radiowellenbereich können Übergänge in Magnetfeldern von einigen Tesla erzeugt werden.

2.1.2 Klassische Beschreibung der NMR

Klassisch betrachtet kann ein Spin als ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ beschrieben werden. Auf dieses wirkt in einem Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)^T$ ein Drehmoment $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$, welches zu einer Präzession von $\vec{\mu}$ um \vec{B}_0 mit der Larmor-Frequenz ω_0 führt. Dies kann leicht ausgerechnet werden, indem für das Drehmoment die zeitliche Ableitung des Drehimpulses $\vec{D} = \dot{\vec{J}}$ mit $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$ und $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$ eingesetzt wird. Für die weitere Betrachtung lohnt es sich, ein mit $\vec{\omega}_0$ rotierendes Koordinatensystem (RKS) einzuführen. In diesem System präzediert $\vec{\mu}$ nicht, die Spins „sehen“ im RKS \vec{B}_0 nicht mehr.

Im NMR-Experiment lassen sich keine einzelnen Kernspins messen, es wird die Magnetisierung (die Summe aller magnetischen Momente pro Volumen) $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i$ detektiert. Im thermischen Gleichgewicht zeigt die Magnetisierung der Kernspins in Richtung des Magnetfeldes: $\vec{M}_\infty \parallel \vec{B}_0$. Für die Detektion wird die Magnetisierung in die xy -Ebene gedreht, dazu könnte man eine mit der Larmor-Frequenz zirkular polarisierte Hochfrequenz (HF) $\vec{B}_1 = B_1 (\sin(\omega_0 t), \cos(\omega_0 t), 0)^T$ einstrahlen. Durch die Wahl der Frequenz ω_0 ist das \vec{B}_1 -Feld im RKS statisch und zeigt in eine Richtung in der xy -Ebene. Die magnetischen Momente präzedieren nun im RKS um \vec{B}_1 mit der Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$. Im Experiment wird jedoch ein linear polarisiertes \vec{B}_1 -Feld eingestrahlt, da dies relativ einfach mit nur einer in der xy -Ebene liegenden Spule zu realisieren ist. Solange $B_1 \ll B_0$ ist, ändert sich dadurch die Präzession der Magnetisierung nicht, denn ein linear polarisiertes Feld kann auch als Summe von zwei gegenläufig zirkular polarisierten Komponenten dargestellt werden:

$$\vec{B}_1 = B'_1 \begin{pmatrix} \sin(\omega_0 t) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = B_1 \begin{pmatrix} \sin(\omega_0 t) \\ \cos(\omega_0 t) \\ 0 \end{pmatrix} + B_1 \begin{pmatrix} \sin(\omega_0 t) \\ -\cos(\omega_0 t) \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Dabei ist eine Komponente im RKS statisch, die andere dreht sich mit der doppelten Larmor-Frequenz $2\omega_0$. Für $\omega_1 \ll \omega_0$ mittelt sich die mit $2\omega_0$ rotierende Komponente heraus, da die Magnetisierung im RKS nur „langsam“ mit ω_1 um \vec{B}_1 präzediert. In der Regel wird diese Hochfrequenz gepulst eingestrahlt, mit der Pulslänge t_{RF} lässt sich die Magnetisierung um den Winkel $\alpha = \omega_1 t_{RF}$ drehen. Mit der Phase φ_{RF} des HF-Pulses $\vec{B}_1 = B'_1 (\sin(\omega_0 t + \varphi_{RF}), 0, 0)^T$ kann die Richtung der Drehachse in der xy -Ebene im RKS variiert werden. Typische Längen eines 90° -Pulses liegen im Mikrosekundenbereich.

Nach einem 90° -Puls liegt eine vorher in z -Richtung orientierte Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_∞ in der xy -Ebene und fängt an, mit der Frequenz ω_0 um \vec{B}_0 im Laborsystem zu präzedieren. Dieser Zustand ist nur von endlicher Dauer, da die transversale Magnetisierung mit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 relaxiert (siehe Kapitel 2.3.4) und aufgrund von räumlichen Inhomogenitäten im B_0 -Feld dephasiert. Die magnetischen Momente besitzen durch die Inhomogenitäten unterschiedliche Larmor-Frequenzen, ihre Phasenbeziehung bzw. die Kohärenz geht mit der Zeitkonstante T_2^{inh} verloren. Das durch die präzedierende Magnetisierung in der xy -Ebene erzeugte magnetische Wechselfeld induziert in der \vec{B}_1 -Spule eine Wechselspannung U_{ind} , deren Amplitude proportional zur Frequenz ω_0 und zur Magnetisierung M_∞ ist:

$$\begin{aligned} U_{ind}(t) &\propto \omega_0 M_\infty \cos(\omega_0 t) \exp(-t/T_2^{inh}) \exp(-t/T_2) \\ &\propto \omega_0 M_\infty \cos(\omega_0 t) \exp(-t/T_2^*). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dieses Signal wird Free Induction Decay (FID) genannt und zerfällt mit der Zeitkonstante T_2^* . Anzumerken ist, dass sowohl die Spin-Spin-Relaxation als auch die Dephasierung aufgrund von B_0 -Inhomogenitäten nicht zwangsläufig exponentiell verlaufen.

Der Gleichgewichtswert der Magnetisierung M_∞ entspricht einer Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieniveaus E_m nach Boltzmann: $p(m) \propto \exp(-\frac{E_m}{k_B T})$, wobei T

die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante ist. In der Hochtemperaturnäherung, $1 \gg \frac{E_m}{k_B T} \approx 10^{-5}$ (für Protonen bei 100 K in einem Magnetfeld von $B_0 = 1$ T), welche in der NMR in der Regel sehr gut erfüllt ist, ergibt sich das Curie-Gesetz

$$M_\infty = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0}{3k_B T} \quad (2.3)$$

mit der Spindichte n . Anhand von Gl. (2.2) lässt sich erkennen, dass hohe Magnetfelder für ein gutes Signal von Vorteil sind, da sowohl ω_0 als auch M_∞ in guter Näherung proportional zum Magnetfeld B_0 sind.

2.1.3 Detektion

Für die Detektion des Kernspinsignals wird, wie bereits beschrieben, ebenfalls die B_1 -Spule verwendet. Dazu benötigt man Kernspinmagnetisierung in der xy -Ebene, welche um die z -Achse präzediert. Die Amplitude der dadurch induzierten Spannung $U_{ind}(t)$ hängt von vielen Faktoren ab, wie z.B. der Anzahl der Spins, Anzahl der Windungen und Füllfaktor der B_1 -Spule oder der Güte des Schwingkreises im Probenkopf. Diese Faktoren sind während einer Messung in der Regel konstant, sodass die Spannung immer proportional zur Kernspinmagnetisierung ist: $U_{ind}(t) \propto M(t)$.

Vor der Aufnahme bzw. Visualisierung des Signals wird dieses in einem Quadraturdetektor phasensensitiv herunter gemischt. Das heißt, es wird in zwei Teile aufgeteilt und jeweils mit derselben Referenzfrequenz $\omega_R \approx \omega_0$, aber mit 90° verschobener Phase, gemischt (multipliziert). Von den entstehenden Summen- $\omega_R + \omega_0$ und Differenzfrequenzen $\Delta\omega = \omega_R - \omega_0$ bleiben durch das Filtern mit einem Tiefpass nur noch die Differenzfrequenzen $\Delta\omega$ übrig:

$$\begin{aligned} U_{re}(t) &\propto M_0 \cos(\Delta\omega t + \varphi) \exp(-t/T_2^*) \\ U_{im}(t) &\propto M_0 \sin(\Delta\omega t + \varphi) \exp(-t/T_2^*). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Stellt man nun die Referenzfrequenz auf die Larmor-Frequenz ein: $\omega_R = \omega_0$, so ist $\Delta\omega = 0$ und die Oszillationen verschwinden. Die beiden (exponentiell) abfallenden Spannungen entsprechen nun der x - bzw. y -Komponente der Magnetisierung im RKS: $U_{re}(t) \propto M_x(t)$ und $U_{im}(t) \propto M_y(t)$. Die Quadraturdetektion ist demnach ein experimenteller Kunstgriff, um in das RKS der Kernspins zu wechseln und damit die Larmor-Frequenz ω_0 zu eliminieren.

2.2 Wechselwirkung in der NMR

Neben der Zeeman-Wechselwirkung gibt es in der NMR noch andere Wechselwirkungen, welche in der Regel zwar viel kleiner aber dennoch wichtig sind. Diese verschieben im statischen Fall die Zeeman-Niveaus und beeinflussen dadurch die Spektren (Fourier-Transformierte der FIDs). In diesem Kapitel sind die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungen kurz erläutert, sie bilden ebenso die Basis der im nächsten Kapitel beschriebenen Relaxation der Kernspinmagnetisierung. Auch in diesem Kapitel sei für eine ausführliche Beschreibung auf die Literatur [1–5] verwiesen.

2.2.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

In einem Spin- $\frac{1}{2}$ -System dominiert (abgesehen von der Zeeman-Wechselwirkung) meist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Wechselwirken zwei Spins \vec{I} und \vec{S} mit dem Verbindungsvektor \vec{r}_{IS} miteinander, so kann die Energie über den Hamilton-Operator \hat{H}_{Dip} berechnet werden:

$$\hat{H}_{Dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \left(\vec{I} \vec{S} - \frac{3 (\vec{I} \vec{r}_{IS}) (\vec{S} \vec{r}_{IS})}{r_{IS}^2} \right), \quad (2.5)$$

wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante ist und γ_I und γ_S die gyromagnetischen Verhältnisse der Spins \vec{I} und \vec{S} sind. Drückt man den Hamilton-Operator in Kugelkoordinaten mit dem Azimutwinkel θ und dem Polarwinkel φ zusammen mit den Leiteroperatoren

$$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y \quad \text{bzw.} \quad \hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i \hat{S}_y \quad (2.6)$$

aus, ergibt sich das sogenannte „dipolare Alphabet“:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Dip} &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}) \\ \hat{A} &= (1 - 3 \cos^2(\theta)) \hat{I}_z \hat{S}_z \\ \hat{B} &= -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2(\theta)) (\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+) \\ \hat{C}, \hat{D} &= -\frac{3}{2} \sin(\theta) \cos(\theta) \exp(\mp i \varphi) (\hat{I}_z \hat{S}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{S}_z) \\ \hat{E}, \hat{F} &= -\frac{3}{4} \sin^2(\theta) \exp(\mp 2i \varphi) \hat{I}_{\pm} \hat{S}_{\pm}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Der Operator \hat{A} beschreibt die Wechselwirkung in z -Richtung der beiden Spins. Der Term \hat{B} beschreibt einen Flip-Flop-Prozess, bei dem ein Kern in einen energetisch höheren und der andere Kern in einen niedrigeren Zustand übergeht. Bei gleichen Kernen ändert dieser Term die Energie des Kernspinsystems nicht. Die Operatoren \hat{C} und \hat{D} bzw. \hat{E} und \hat{F} beschreiben auch im statischen Fall Single- bzw. Doppelquantenübergänge im Spinsystem, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht signifikant sind.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung fällt mit der dritten Potenz des Abstandes ab, daher reicht es in den meisten Fällen aus, nur die nächsten Nachbarn zu betrachten.

2.2.2 Quadrupol-Wechselwirkung

Die meist dominierende Wechselwirkung in einem Kernspinsystem mit $I > \frac{1}{2}$ ist die Quadrupol-Wechselwirkung. Sie ist das Resultat aus einer nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung im Atomkern, welche mit elektrischen Feldgradienten wechselwirkt. Chemische Bindungen verursachen zum Teil sehr starke elektrische Feldgradienten am Ort der Kerne, dennoch ist die Quadrupol-Wechselwirkung meist viel kleiner als die

Zeeman-Wechselwirkung. Der Hamilton-Operator der Quadrupol-Wechselwirkung hat folgende Form:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQeq}{8I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] [3\cos^2(\theta) - 1 + \eta_Q \sin^2(\theta) \cos(2\varphi)]. \quad (2.8)$$

Hier ist Q das Quadrupolmoment des Kerns, e die Elementarladung und eq die Stärke des elektrischen Feldgradienten. Der Asymmetrieparameter $0 \leq \eta_Q \leq 1$ beschreibt Symmetrie der chemischen Bindung entlang des Feldgradienten. In vielen Fällen ist $\eta_Q \ll 1$, sodass $\hat{H}_Q \propto 3\cos^2(\theta) - 1$ gilt und damit die gleiche Form wie die Terme \hat{A} und \hat{B} der Dipol-Dipol-Wechselwirkung Gl. (2.7) besitzt.

2.2.3 Andere Wechselwirkungen in der NMR

Neben den bereits Erwähnten gibt es noch zwei weitere schwache, aber dennoch wichtige Wechselwirkungen in der NMR: Die chemische Verschiebung und die (skalare) J -Kopplung. Diese Wechselwirkungen spielen im Rahmen dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle, werden aber der Vollständigkeit wegen kurz erwähnt.

Die Elektronen eines Moleküls schirmen das Magnetfeld B_0 am Ort der Kernspins leicht ab. Die (isotrope) chemische Verschiebung σ_{CS} ist ein Maß für die durch die Abschirmung verursachte Verschiebung der Zeeman-Niveaus, wobei die Stärke der Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta\omega_{CS}$ proportional zum Magnetfeld bzw. zu ω_0 ist. Aus diesem Grund definiert man σ_{CS} wie folgt:

$$\sigma_{CS} = \frac{\Delta\omega_{CS}}{\omega_0}. \quad (2.9)$$

Die chemische Verschiebung σ_{CS} ist damit unabhängig vom äußeren Magnetfeld B_0 . Die Linie eines Spins im Flüssigkeitsspektrum wird in Abhängigkeit der chemischen Bindung verschoben und kann daher zur Untersuchung der chemischen Struktur benutzt werden. Dabei liegt σ_{CS} typischerweise im Bereich einiger parts per million (ppm).

Die J -Kopplung ist eine Wechselwirkung zwischen den Kernspins in einem Molekül, welche über die Elektronen vermittelt wird. Sie ist in der Regel schwächer als die chemische Verschiebung und führt zu einer zusätzlichen Aufspaltung der Linien im Spektrum von Flüssigkeiten. Diese Aufspaltung ist unabhängig vom Magnetfeld B_0 und liegt im Bereich einiger Hertz. In extrem kleinen Magnetfeldern, wie sie im Rahmen dieser Arbeit in der FC NMR erreicht werden, kann diese Wechselwirkung ebenfalls eine Rolle spielen, siehe Kap. 5.1.5.

2.3 Relaxation

Unter Relaxation versteht man den zeitlichen Verlauf einer sich nicht im Gleichgewicht befindenden Kernspinmagnetisierung hin zum thermischen Gleichgewicht. Dabei wird zwischen Spin-Gitter-Relaxation, welche die longitudinale Komponente parallel zum Magnetfeld beschreibt, und Spin-Spin-Relaxation unterschieden. Letztere beschreibt den Verlauf der transversalen, also senkrechten Komponente, welche gegen Null relaxiert.

Im Folgenden sind die Grundlagen der Relaxation beschrieben, dabei wird auf die für diese Arbeit wichtigen Mechanismen eingegangen. Für eine tiefer gehende Beschreibung sei ebenfalls auf die Standardwerke [1–5] verwiesen.

2.3.1 Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation, die oft auch als longitudinale Relaxation bezeichnet wird, beschreibt den zeitlichen Verlauf der z -Komponente (in Richtung des Magnetfeldes \vec{B}_0) der Kernspinmagnetisierung $M_z(t)$ zum Gleichgewichtswert M_∞ .

Wird eine Probe mit Kernspin $I > 0$ in ein Magnetfeld eingebracht, bzw. ein Magnetfeld eingeschaltet, so sind die vorher entarteten Zeeman-Niveaus zuerst gleich besetzt. Um nun das thermische Gleichgewicht zu erreichen, müssen Spins flippen und dabei Energie abgeben. Die Energie wird als thermische Energie an ein fiktives Gitter abgegeben. Dabei muss es sich nicht zwangsläufig um einen Kristall handeln, das Wort Gitter wird in diesem Zusammenhang auch bei Gläsern, Flüssigkeiten oder Gasen benutzt. Da die abgegebene Energie in der Regel viel kleiner als die thermische Energie der Probe ist ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$), wird diese nicht messbar aufgeheizt. Der Prozess ist auch in anderer Richtung möglich, wenn eine Probe aus einem größeren in ein kleineres Magnetfeld gebracht bzw. das Feld herunter geschaltet wird. Dabei fließt dann Energie vom Gitter in das Kernspinsystem.

Alternativ kann auch von einer Spintemperatur gesprochen werden, die Spins stehen durch Relaxation im thermischen Kontakt mit dem Gitter, welches eine unendlich hohe Wärmekapazität besitzt.

Der Wechselwirkungsmechanismus zwischen Gitter und Kernspins beruht auf fluktuierenden lokalen Magnetfeldern, die je nach Kernspin verschiedene Ursachen haben. Für Spin- $\frac{1}{2}$ Kerne dominiert meist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (siehe 2.2.1), für $I > 0$ die Quadrupol-Wechselwirkung (siehe 2.2.2). Durch molekulare Bewegung fluktuieren die Wechselwirkungen und damit die lokalen Magnetfelder. Diese Fluktuationen kann man sich auch als Photonen vorstellen, welche die Frequenzen der molekularen Bewegungen besitzen. Bewegen sich Moleküle auf der Zeitskala der Larmor-Frequenz, können dadurch Übergänge im Kernspinsystem induziert werden. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 hängt also vom Magnetfeld bzw. der Larmor-Frequenz ω_0 ab, die Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega_0)$ ist in diesem einfachen Bild proportional zur Spektraldichte $J(\omega_0)$, welche dem Frequenzspektrum der molekularen Bewegung entspricht. Eine quantitative Beschreibung im Falle der Dipol-Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkung befindet sich in Kap. 2.3.2 und 2.3.3.

Analog zum radioaktiven Zerfall kann eine Differenzialgleichung für die Kernspinmagnetisierung $M(t)$ mit der Rate T_1^{-1} aufgestellt werden, was zu einer exponentiellen Relaxation von $M(t)$ gegen den Gleichgewichtswert M_∞ führt. Mit der Randbedingung $M(0) = 0$ und einer einzigen Relaxationsrate T_1^{-1} verläuft $M(t)$ für einfache Systeme nach folgender Gleichung:

$$M(t) = M_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (2.10)$$

In vielen Fällen kommt es zu Abweichungen der monoexponentiellen Relaxation. Zur Parametrisierung lässt sich bei einer Verteilung von Relaxationsraten Gl. (2.11) von

Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) anwenden, welche um dem Streckungsparameter β ergänzt wurde:

$$M(t) = M_{\infty} \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{T_1} \right)^{\beta} \right) \right]. \quad (2.11)$$

Dabei ist $\beta \leq 1$ und stellt ein Maß für die Breite der Verteilung dar.

2.3.2 Spin-Gitter-Relaxation durch fluktuierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die oben anschaulich erläuterte Funktionsweise der Spin-Gitter-Relaxation gilt nur qualitativ, im Folgenden wird der Ansatz sowie das Ergebnis einer quantitativen Beschreibung für homonukleare Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme $\gamma_I = \gamma_S = \gamma$ motiviert.

Ein gekoppeltes System aus zwei gleichen Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen im Magnetfeld B_0 bildet ein Energiesystem mit vier Niveaus: $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$, wobei $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ entartet sind. Die Übergangsfrequenzen sind entsprechend ω_0 und $2\omega_0$. Für die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsrate müssen die Übergangsraten zwischen den einzelnen Niveaus berechnet werden.

Durch molekulare Bewegung werden die Winkel θ und φ sowie der Abstand zweier Spins r_{IS} (siehe Kap. 2.2.1) und damit der Hamilton-Operator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Gl. (2.7), zeitabhängig. Mithilfe einer zeitabhängigen Störungsrechnung, bei der die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als kleine Störung der Zeeman-Wechselwirkung behandelt wird, werden Übergänge im Spinsystem vorhergesagt. Die Übergangsraten zwischen den Energieniveaus sind direkt proportional zur Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion der Wechselwirkung.

Für einen festen Abstand r_{IS} der Spinpaare (wie er in einem Molekül gegeben ist) und bei isotroper Bewegung (Rotation) kann die Winkelabhängigkeit auf das zweite Legendre-Polynom $P_2(\cos(\theta)) = 3\cos^2(\theta) - 1$ (mit $m = 0$) zurückgeführt werden, so dass die Autokorrelationsfunktion der sogenannten Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ entspricht:

$$F_2(t) = \frac{\langle P_2(\cos \theta(t)) P_2(\cos \theta(0)) \rangle}{\langle [P_2(\cos \theta(t))]^2 \rangle}. \quad (2.12)$$

Die reelle Fourier-Transformierte dieser Korrelationsfunktion wird im Folgenden einfach als Spektraldichte $J(\omega)$ bezeichnet:

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} F_2(t) \cos(\omega t) dt. \quad (2.13)$$

Daraus ergibt sich die Formel von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) für zwei gleiche Spins:

$$T_1^{-1}(\omega_0) = C_{Dip}^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad (2.14)$$

$$C_{Dip}^2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{5(r_{IS})^6} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1). \quad (2.15)$$

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate hängt von der Spektraldichte bei den Frequenzen ω_0 und $2\omega_0$ ab.

Gleichung (2.14) beschreibt lediglich die Winkelabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate. Bei der intermolekularen Wechselwirkung, der Wechselwirkung von Kernspins verschiedener Moleküle, fluktuiert zusätzlich der Abstand r_{IS} . In Kap. 2.4 wird darauf noch näher eingegangen und beschrieben, wie sich daraus das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ bestimmen lässt.

Bei der FC NMR in kleinen Magnetfeldern sollte darauf geachtet werden, dass das sogenannte Redfield-Limit

$$\omega_0 T_1 \gg 1 \quad (2.16)$$

nicht verletzt wird. Es sagt aus, dass eine Larmor-Periode ω_0^{-1} viel kürzer als das dazugehörige T_1 sein sollte.

2.3.3 Spin-Gitter-Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung

Bei Kernen mit einem Spin $I \geq 1$, wie Deuteronen, dominiert meist die Quadrupol-Wechselwirkung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann vernachlässigt werden. Die Herleitung ist analog zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung aber mit dem Hamilton-Operator der Quadrupol-Wechselwirkung (2.8). Dieser hat ebenfalls die Winkelabhängigkeit des zweiten Legendre-Polynom $P_2(\cos \theta) = 3 \cos^2(\theta) - 1$, sodass die Relaxation von der Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ zwischen der chemischen Bindung und dem Magnetfeld abhängt. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate berechnet sich ebenfalls zu:

$$T_1^{-1}(\omega_0) = C_Q^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad (2.17)$$

$$C_Q^2 = \frac{3}{80} \left(\frac{eQeq}{\hbar^2} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right). \quad (2.18)$$

Da die Quadrupol-Wechselwirkung eine Einteilchenwechselwirkung ist, gibt es keine intermolekulare Relaxation.

2.3.4 Spin-Spin-Relaxation

An dieser Stelle wird zur Vollständigkeit auch die Spin-Spin-Relaxation erwähnt, obwohl sie für diese Arbeit keine direkte Rolle spielt. Sie wird oft auch transversale Relaxation genannt und beschreibt die Relaxation der Magnetisierung in xy -Richtung bzw. den Verlust der Kohärenz der Spins in der quantenmechanischen Beschreibung.

Die Spin-Spin-Relaxationszeit hängt neben den Termen $J(\omega_0)$ und $J(2\omega_0)$ auch noch von der statischen Spektraldichte $J(0)$ ab. Folgende Gleichung gilt sowohl für die Dipol-Dipol-, als auch für die Quadrupol-Wechselwirkung mit $C_{Dip,Q}^2$ aus Gl. (2.15) bzw. (2.18):

$$T_2^{-1}(\omega_0) = \frac{1}{2} C_{Dip,Q}^2 [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)]. \quad (2.19)$$

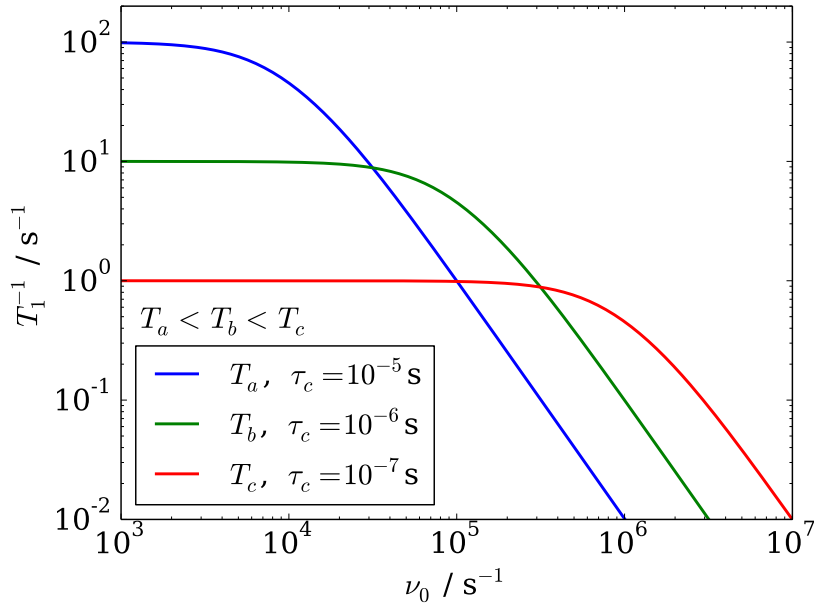


Abbildung 1: Magnetfeldabhängige Relaxationsrate nach Gl. (2.14) für isotrope Rotationsdiffusion nach Gl. (2.20) in einem dipolar gekoppelten System mit einer Kopplungskonstante von $C_{Dip}^2 = 10^6 \text{ s}^{-2}$ für verschiedene Korrelationszeiten.

Da die Spektraldichte mit steigender Frequenz monoton fällt: $J(0) \geq J(\omega_0) \geq J(2\omega_0)$, ist $T_2^{-1} \geq T_1^{-1}$. Der Grenzfall sind Flüssigkeiten, bei denen die Korrelationszeiten $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$ sind, sodass $J(0) = J(\omega_0) = J(2\omega_0)$ und damit $T_2^{-1} = T_1^{-1}$ ist. Dieser Fall wird „extreme narrowing“ genannt, da die FIDs lang und deshalb die spektralen Linien schmal sind. Anschaulich betrachtet mittelt sich die statische Wechselwirkung auf der Zeitskala von ω_0 heraus.

2.3.5 Relaxation einfacher Flüssigkeiten

In einfachen Flüssigkeiten kann man von einer kontinuierlichen Rotationsdiffusion der Moleküle ausgehen. In diesem Fall lässt sich zeigen, dass die Orientierungssautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ exponentiell mit der Zeitkonstanten τ_c abfällt: $F_2(t) = \exp(-t/\tau_c)$. Die reelle Fourier-Transformierte nach Gl. (2.13) dieser Funktion (die Spektraldichte) entspricht einer Lorentz-Funktion:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}. \quad (2.20)$$

In Abb. 1 ist die Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1^{-1}(\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi})$ einer Lorentz-Spektraldichte mit drei verschiedenen Korrelationszeiten τ_c für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach Gl. (2.14) mit einer Kopplungskonstante von $C_{Dip}^2 = 10^6 \text{ s}^{-2}$ auf doppelt-logarithmischer Skala gezeigt.

Bei kleinen ν_0 ist ein Plateau zu sehen, welches auf den Grenzfall schneller Bewegung $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ zurückzuführen ist, in diesem Fall ist $T_1^{-1} = 10C_{Dip}^2 \tau_c$ und damit frequenz-unabhängig. Im Falle von einfachen, nicht zu viskosen Flüssigkeiten ist T_1^{-1} im gesamten mit der NMR messbaren Frequenzbereich konstant. Ist hingegen die Dynamik langsam bzw. $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$, so ergibt sich das in Abb. 1 bei großen ν_0 erkennbare Powerlaw mit $T_1^{-1} \propto \omega_0^{-2}$. Am Knick, welcher zwischen diesen Grenzfällen liegt, ist $\omega_0 \tau_c \approx 1$.

2.3.6 Korringa-Relaxation

In Metallen, in denen freie Elektronen existieren, kann die Spin-Gitter-Relaxation der Kernspins nicht nur mithilfe eines Energieübertrags an das Gitter geschehen, zusätzlich kann Energie an die Elektronen abgegeben werden. Diese Art von Relaxation wurde 1950 von J. Korringa publiziert und nach ihm benannt.

Da die Energien der Kernspins relativ klein gegenüber denen der Elektronen sind, können in einem Elektronengas nur die Elektronen in den Zuständen der „aufgeweichten“ Fermi-Kante mit den Kernspins wechselwirken. Die Anzahl dieser Zustände ist in guter Näherung proportional zur Temperatur. Da die Zustände in solch einem großen System aus Elektronen quasi kontinuierlich sind, spielt die genaue Energie der Kernspins keine Rolle und daher ist die Relaxationsrate unabhängig vom Magnetfeld und nur proportional zur Temperatur T mit der Korringa-Konstanten C_K :

$$T_1^{-1} = C_K^{-1} T. \quad (2.21)$$

Im Fall von metallischem Lithium wurde eine Korringa-Konstante im Bereich von etwa $C_K = 42 \text{ s K}$ im Rahmen verschiedener Publikationen bestimmt [7, 8].

2.4 Intermolekulare Relaxation und Diffusion

In diesem Kapitel wird die intermolekulare Relaxation durch die Fluktuation des Abstandes zweier dipolar gekoppelter Spins beschrieben, daraus lässt sich der molekulare Diffusionskoeffizient bzw. das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat bestimmen. Da es sich hierbei nicht um ein gängiges Verfahren in der NMR handelt, wird darauf detaillierter eingegangen.

Die theoretische Beschreibung der im vorherigen Kapitel 2.3 diskutierten Relaxationsmechanismen basiert auf molekularer Reorientierung mit Ausnahme der Korringa-Relaxation. Die Spin-Gitter-Relaxation basiert bei Protonen und anderen Kernen mit Spin $I = \frac{1}{2}$ auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kernspins, dabei ist zwischen intra- und intermolekularer Wechselwirkung zu unterscheiden. Erstere basiert auf der Wechselwirkung von Spins, die sich im selben Molekül befinden, letztere wird durch Spins benachbarter Moleküle hervorgerufen. Die gesamte Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega_0)$ setzt sich aus der Summe der intra- und intermolekularen Relaxationsraten zusammen [5]:

$$T_1^{-1}(\omega_0) = T_{1,intra}^{-1}(\omega_0) + T_{1,inter}^{-1}(\omega_0). \quad (2.22)$$

Aufgrund der festen Abstände der Spins innerhalb eines Moleküls wird die intramolekulare Relaxation nur durch Reorientierung der Moleküle hervorgerufen. Die intermolekulare Relaxation wird dagegen auch durch Translation beeinflusst, welche in

Polymerschmelzen die Relaxation sogar dominiert [5, 9]. Im Folgenden wird für Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne beschrieben, wie man den Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten aus der Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega_0)$ bestimmen kann (Kap. 2.4.1). In Kap. 2.4.2 wird erläutert, wie mit Hilfe von Isotopenverdünnungsexperimenten die intermolekulare Relaxationsrate $T_{1,inter}^{-1}(\omega_0)$ gemessen werden kann. Daraus lässt sich dann der zeitabhängige, scheinbare Diffusionskoeffizient $D(t)$ bzw. das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ komplexerer Systeme wie z.B. von Polymeren bestimmen.

2.4.1 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch Spin-Gitter-Relaxation

Anhand der Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate bei kleinen Frequenzen lässt sich der Diffusionskoeffizient D bestimmen. Sind die Larmor-Frequenzen viel kleiner als die inversen Korrelationszeiten der strukturellen Relaxation der Moleküle $\omega_0 \ll \tau_s^{-1}$, so ist die Relaxationsrate der molekularen Reorientierung nicht frequenzabhängig, siehe Kap. 2.3.5. Wird dennoch eine Abhängigkeit bei kleinen Frequenzen gemessen, so kann diese durch die Abstandsabhängigkeit der intermolekularen Relaxation verursacht sein. In diesem Fall lässt sich daraus der molekulare Diffusionskoeffizient bestimmen [10–15] und wird im Folgenden beschrieben [16, 17].

Die intermolekulare Relaxationsrate beruht auf der Annahme, dass ein Gauß'scher Propagator $\tilde{W}(\tilde{r}; t)$ für die relative Bewegung zweier Spins in verschiedenen Molekülen mit dem Abstand $\tilde{r}(t)$ gilt:

$$\tilde{W}(\tilde{r}(t) - \tilde{r}(0); t) = \left(\frac{2\pi}{3} \langle \tilde{r}^2(t) \rangle \right)^{-3/2} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{(\tilde{r}(t) - \tilde{r}(0))^2}{\langle \tilde{r}^2(t) \rangle} \right). \quad (2.23)$$

Hier ist $\langle \tilde{r}^2(t) \rangle = \langle ([\tilde{r}_i(t) - \tilde{r}_i(0)] - [\tilde{r}_j(t) - \tilde{r}_j(0)])^2 \rangle$ das relative mittlere Verschiebungsquadrat zweier Spins mit den Ortsvektoren $\tilde{r}_i(t)$ und $\tilde{r}_j(t)$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass der relative Abstand der beiden Spins $\tilde{r}(0)$ sich nach der Zeit t nicht geändert hat, ist folglich $\tilde{W}(0; t)$. Für Zeiten $t \gg \tau_s$ ist die intermolekulare Korrelationsfunktion direkt proportional zu $\tilde{W}(0; t)$:

$$C_{inter}(t) = \frac{4\pi}{9} n_s \tilde{W}(0; t) \quad (2.24)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3\pi}} n_s \langle \tilde{r}^2(t) \rangle^{-3/2}, \quad (2.25)$$

wobei n_s die Spindichte ist.

Über eine Fourier-Transformation, siehe Kap. 2.3.2, sind $T_{1,inter}^{-1}(\omega_0)$ und $C_{inter}(t)$ miteinander verknüpft:

$$\hat{C}_{inter}(t) = C_{inter}(t) + 2 C_{inter}(t/2) = \left(\frac{4\pi}{\mu_0} \right)^2 \frac{5}{3\pi^2} \frac{1}{\gamma^4 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{\cos(\omega_0 t)}{T_{1,inter}(\omega_0)} d\omega_0. \quad (2.26)$$

Setzt man nun Gl. (2.25) in diese ein, so bekommt man einen Zusammenhang zwischen dem relativen mittleren Verschiebungsquadrat und der Relaxationsrate:

$$\langle \tilde{r}^2(t) \rangle^{-3/2} + 2 \langle \tilde{r}^2(t/2) \rangle^{-3/2} = \frac{5}{4n_s} \left(\frac{4\pi}{\mu_0} \right)^2 \sqrt{\frac{8}{3\pi^3}} \frac{1}{\gamma^4 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{\cos(\omega_0 t)}{T_{1,inter}(\omega_0)} d\omega_0. \quad (2.27)$$

Bei normaler Diffusion, also Brown'scher Molekularbewegung, ist das absolute mittlere Verschiebungsquadrat eines Spins halb so groß wie das relative zweier Spins und ist proportional zur Zeit t :

$$\langle r^2(t) \rangle = 0,5 \langle \tilde{r}^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (2.28)$$

Aus der Kombination der letzten beiden Gleichungen kann die Fourier-Transformation ausgeführt werden und man erhält eine universelle Abhängigkeit der Relaxationsrate von der Wurzel der Frequenz für $\omega_0 \ll \tau_s^{-1}$:

$$T_1^{-1}(\omega_0 \ll \tau_s^{-1}) = T_{1,intra}^{-1} + T_{1,inter}^{-1} = T_1^{-1}(0) - \frac{B}{D^{3/2}} \sqrt{\omega_0} \quad (2.29)$$

mit

$$B = \frac{\pi}{30} n_s (1 + 4\sqrt{2}) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \gamma^2 \right)^2$$

und der Konstanten $T_1(0)$.

Trägt man nun die Relaxationsrate gegen die Wurzel der Frequenzen auf, so ergibt sich eine Gerade deren Steigung proportional zu $-D^{-3/2}$ ist. Aus der Steigung lassen sich nun Diffusionskoeffizienten in einem Bereich von etwa $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \lesssim D \lesssim 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Je nach Messgenauigkeit und Messbereich kleiner Frequenzen können auch etwas größere bzw. kleinere D bestimmt werden.

2.4.2 Bestimmung von $\langle r^2(t) \rangle$ durch intermolekulare Spin-Gitter-Relaxation

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D im vorherigen Kap. 2.4.1 beruht darauf, dass die Relaxation durch molekulare Reorientierung im Messbereich frequenzunabhängig ist, sodass die Frequenzabhängigkeit der gesamten Relaxation nur auf eine Fluktuation des Abstandes der Spins durch Translationsdiffusion zurückzuführen ist. Für einfache Flüssigkeiten ist dies der Fall bei Frequenzen $\omega_0 \ll \tau_s^{-1}$. Bei Polymeren oder anderen komplexeren Molekülen gibt es neben der strukturellen Relaxation noch weitere, tieffrequente Relaxationsmechanismen wie z.B. Rouse- oder Entanglement-Dynamik, siehe Kap. 2.9.4. In diesen Fällen ist sowohl die intramolekulare Relaxation $T_{1,intra}^{-1}(\omega_0)$ als auch der (scheinbare) Diffusionskoeffizient $D(t)$ frequenz- bzw. zeitabhängig, erst bei extrem kleinen Frequenzen bzw. langen Zeiten wird $T_{1,intra}^{-1}$ und der Diffusionskoeffizient $D(\infty) = D$ zeitunabhängig. Daher ist die Bestimmung von D nur bei kurzkettigen Polymeren mit der im vorherigen Kapitel 2.4.1 beschriebenen Methode möglich.

Bei der Untersuchung von Polymerdynamik ist das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle = 6D(t)t$ eines Kettensegmentes von Interesse. Um dieses zu bestimmen, muss die intermolekulare Relaxationsrate $T_{1,inter}^{-1}$ gemessen werden, was aber nur über einen Umweg möglich ist.

In einer Protonen-Deuteronen-Isotopenverdünnungsreihe mischt man „normale“ Proben mit einer natürlichen Protonenhäufigkeit (von 99,98 %) mit gleichartigen Proben,

bei denen möglichst alle Protonen durch Deuteronen ersetzt wurden. Im Grenzfall befindet sich nur ein einziges protoniertes Molekül in einer deuterierten Matrix, dann können Protonen dieses Moleküls nur noch mit Protonen im selben Molekül wechselwirken, sofern sich keine anderen NMR-aktiven Kerne in der Probe befinden. Die Proton-Deuteron-Wechselwirkung ist aufgrund des gyromagnetischen Verhältnisses klein und kann vernachlässigt werden.

In der Praxis fertigt man Proben mit verschiedenen ^1H Konzentrationen $C_{1\text{H}}$ an, misst die Relaxationsrate für verschiedene $C_{1\text{H}}$ und extrapoliert diese dann gegen Null: $T_1^{-1}(C_{1\text{H}} \rightarrow 0; \omega_0)$. Die auf diese Weise extrapolierte Relaxationsrate entspricht der intramolekularen Relaxationsrate, aus welcher zusammen mit $T_1^{-1}(\omega_0) = T_1(C_{1\text{H}} = 1; \omega_0)$ die intermolekulare Relaxationsrate berechnet werden kann [18–21]:

$$T_{1,\text{inter}}^{-1}(\omega_0) = T_1^{-1}(C_{1\text{H}} = 1; \omega_0) - T_1^{-1}(C_{1\text{H}} \rightarrow 0; \omega_0). \quad (2.30)$$

Aus der daraus gewonnenen intermolekularen Relaxationsrate kann das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ bestimmt werden [16, 17, 19, 20, 22]. Dieses ist über Gl. (2.25) direkt mit der intermolekularen Korrelationsfunktion verknüpft. In dieser Gleichung steckt die Annahme eines Gauß'schen Propagators, Gl. (2.23), für eine relative Bewegung zweier Spins. Da der Propagator bei $\tilde{r}(t) - \tilde{r}(0) = 0$ (also auf atomarer Längenskala) ausgewertet wird, gilt dieser Ansatz auch für die anomale Diffusion der viel größeren Kettensegmente von Polymeren.

Die Fourier-Transformation von Gl. (2.26) kann für verschiedene Zeitabhängigkeiten des mittleren Verschiebungsquadrates

$$\langle \tilde{r}^2(t) \rangle = t^\alpha, \quad (2.31)$$

wie es gängige Polymermodelle vorschlagen (Kap. 2.9.4), durchgeführt werden. Es tritt ein von α abhängiger Faktor $\delta_r = \left(1 + 2^{1+\frac{3}{2}\alpha}\right)$ durch die Summe der mittleren Verschiebungsquadrate in Gl. (2.27) auf:

$$\langle \tilde{r}^2(t) \rangle^{-3/2} + 2 \langle \tilde{r}^2(t/2) \rangle^{-3/2} = \left(1 + 2^{1+\frac{3}{2}\alpha}\right) \langle \tilde{r}^2(t) \rangle^{-3/2}. \quad (2.32)$$

Allerdings variiert dieser Faktor $3,6 \leq \delta_r \leq 6,6$ um weniger als einen Faktor zwei für $0,25 \leq \alpha \leq 1$. So ergibt sich aus Gl. (2.27):

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{2} \langle \tilde{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\delta_r} \frac{5}{4n_s} \left(\frac{4\pi}{\mu_0} \right)^2 \sqrt{\frac{8}{3\pi^3 \gamma^4 \hbar^2}} \int_0^\infty \frac{\cos(\omega_0 t)}{T_{1,\text{inter}}(\omega_0)} d\omega_0 \right]^{-\frac{2}{3}}. \quad (2.33)$$

Auch an dieser Stelle wird wieder angenommen, dass die Kettensegmente sich unabhängig voneinander bewegen, also $\langle r^2(t) \rangle = 0,5 \langle \tilde{r}^2(t) \rangle$ ist. Mit dieser Gleichung lassen sich nun die absoluten mittleren Verschiebungsquadrate aus den gemessenen Spin-Gitter-Relaxationsraten über eine numerische Fourier-Transformation berechnen. Für den Fall,

dass der Powerlaw-Exponent $\alpha < \frac{2}{3}$ ist, kann die Fourier Transformation auch analytisch ausgeführt werden [16] und es ergibt sich:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{2} \langle \tilde{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{5}{12n_s} \left(\frac{4\pi}{\mu_0} \right)^2 \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{1}{\gamma^4 \hbar^2} \frac{1}{f(\alpha)} \frac{\omega_0}{T_{1,inter}(\omega_0)} \right]^{-\frac{2}{3}} \quad (2.34)$$

mit einer von α abhängigen Funktion:

$$f(\alpha) = \frac{\pi \delta}{2 \cos\left(\frac{3\pi\alpha}{4}\right) \Gamma\left(\frac{3\alpha}{2}\right)}. \quad (2.35)$$

Die intermolekulare Spin-Gitter-Relaxationsrate kann daraus in Abhängigkeit vom mittleren Verschiebungsquadrat berechnet werden:

$$T_{1,inter}^{-1}(\omega_0) \propto \omega_0^{\frac{3}{2}\alpha-1}. \quad (2.36)$$

2.5 Pulsfolgen

Im Folgenden sind die einfachsten Pulsfolgen zum Messen der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxation beschrieben. Zusätzlich ist das Solid-Echo kurz erklärt, da dieses bei Messungen an Deuteronen im Festkörper wichtig ist; auf eine Kombination mit der FC NMR wird in Kap. 3.5 eingegangen. Für eine detaillierte Beschreibung der Pulsfolgen sei wieder auf die Standardwerke verwiesen [1–5].

2.5.1 Inversion- und Saturation-Recovery-Experiment

Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in einem statischen (in z -Richtung orientierten) Magnetfeld, wie es von einem Cryomagneten erzeugt wird, zu bestimmen, wird meist entweder ein Inversion- oder ein Saturation-Recovery-Experiment durchgeführt.

Für das Inversion-Recovery-Experiment

$$\dots t_d \dots 180^\circ \dots t_{rlx} \dots 90^\circ \text{ FID} \quad (2.37)$$

wird zuerst die Zeit t_d gewartet, bis sich die Magnetisierung M im Gleichgewicht befindet. Danach wird diese mit einem 180° -Puls invertiert, sodass sie in die negative z -Richtung zeigt und mit der Rate T_1^{-1} wieder Richtung Gleichgewicht relaxiert. Zum Auslesen wird nach der Zeit t_{rlx} die Magnetisierung mit einem 90° -Puls in die xy -Ebene geklappt und die Signalamplitude des FIDs $S_{rlx}(t_{rlx})$ gemessen. Durch Wiederholung dieser Pulsfolge bei verschiedenen t_{rlx} kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmt werden. Ist die Relaxation monoexponentiell, so kann die Signalamplitude mit folgender Formel gefittet werden:

$$S_{rlx}(t_{rlx}) = S_0 \left[1 - a_{rlx} \exp\left(-\frac{t_{rlx}}{T_1}\right) \right], \quad (2.38)$$

wobei S_0 die maximale Signalamplitude bei vollständig relaxierter Magnetisierung M_∞ ist. Bei anfänglich vollständig relaxierter Magnetisierung und einem perfekten 180° -Puls ist der Faktor $a_{rlx} = 2$.

Die lange Wartezeit im Inversion-Recovery-Experiment $t_d \geq 5T_1$, die vor jedem Experiment erforderlich ist, führt zu einer langen Messzeit. Daher bietet sich oft als Alternative das Saturation-Recovery-Experiment an:

$$\text{SATURATION ... } t_{rlx} \text{ ... } 90^\circ \text{ FID.} \quad (2.39)$$

Hier wird zuerst die Magnetisierung mit einer Reihe von 90° -Pulsen mit verschiedenen Abständen zerstört bzw. gesättigt, danach relaxiert die Magnetisierung während der Zeit t_{rlx} , bis sie mit einem 90° -Puls schließlich ausgelesen wird. Auch bei diesem Experiment kann der Verlauf der Signalamplitude mit Gl. (2.38) beschrieben werden, bei vollständiger Sättigung ist der Faktor $a_{rlx} = 1$, sodass $S_{rlx}(0) = 0$.

Der Nachteil des Saturation-Recovery-Experiments ist, dass die Sättigung von M nur dann funktioniert, wenn die Kernspins zwischen den 90° -Pulsen dephasieren, d.h. dass das T_2^* kleiner als der Pulsabstand zwischen den Sättigungspulsen sein muss, welche wiederum viel kleiner als T_1 sein müssen. Das beschränkt diese Methode auf Proben mit breitem Spektrum oder Messungen in inhomogenen Magnetfeldern. Ebenfalls nachteilig ist, dass sich die Probe bei sehr vielen Pulsen in kurzen Abständen aufheizen kann.

2.5.2 Hahn-Echo-Experiment

Die einfachste Methode, die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 in einem nicht perfekt homogenen Magnetfeld zu messen, ist das sogenannte Hahn-Echo:

$$\text{... } t_d \text{ ... } 90^\circ \text{ ... } \tau \text{ ... } 180^\circ \text{ ... } \tau \text{ ... Hahn-Echo.} \quad (2.40)$$

Nach der Wartezeit t_d , nach welcher sich die Magnetisierung im Gleichgewicht befindet, wird diese mit einem 90° -Puls in die xy -Ebene gedreht, dort relaxieren und dephasieren die Spins mit T_2^* . Nach der Zeit τ wird dann ein 180° -Puls eingestrahlt, dieser invertiert die Phasen der Spins, sodass diese rephasieren und nach der weiteren Zeit τ ein Echo bilden, sofern sie nicht relaxiert sind. In Abb. 2 ist die Pulsfolge samt Phasenentwicklung dargestellt. Durch Wiederholung der Hahn-Echo-Sequenz für verschiedene τ kann für monoexponentielle Spin-Spin-Relaxation die Zeitkonstante T_2 mit folgender Formel gefittet werden:

$$S_{HE}(2\tau) = S_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \quad (2.41)$$

2.5.3 Solid-Echo-Experiment

In Festkörpern, in denen sich die Dipol-Dipol- bzw. die Quadrupol-Wechselwirkung nicht herausmittelt, ist T_2^* meist sehr kurz. Insbesondere die starke Quadrupol-Wechselwirkung führt zu extrem kurzen FIDs, welche oft schon innerhalb der Totzeit

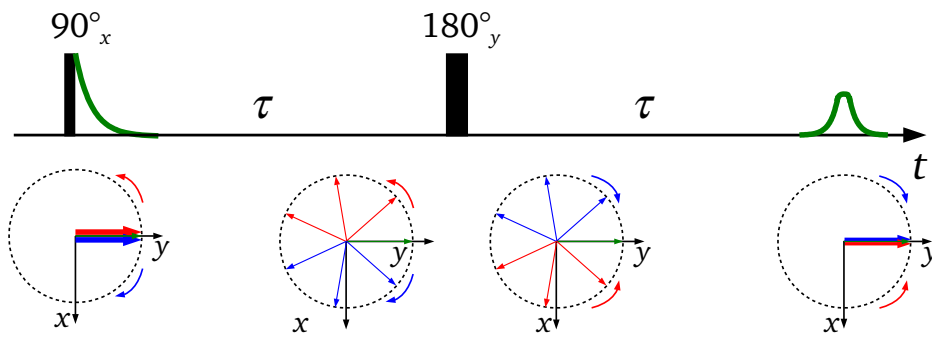


Abbildung 2: Hahn-Echo-Experiment mit zeitlicher Entwicklung der Phasen als Vektorbild im rotierenden Koordinatensystem, Beschreibung siehe Text.

von einigen Mikrosekunden nach dem 90° -Puls zerfallen. Mit Hilfe einer Solid-Echo-Sequenz

$$\dots t_d \dots 90^\circ_x \dots \tau \dots 90^\circ_y \dots \tau \dots \text{Solid-Echo.} \quad (2.42)$$

können die durch diese Wechselwirkungen während der Zeit τ entwickelten Phasen invertiert werden, sodass diese zu einem Echo, ähnlich dem Hahn-Echo im inhomogenen Magnetfeld, rephasieren. Im Gegensatz zum Hahn-Echo ist es wichtig, dass der zweite 90° -Puls mit einer Phasendifferenz von 90° eingestrahlt wird.

Anschaulich kann man sich das so vorstellen, dass der zweite Puls nicht nur die Phasen im RKS, sondern auch die mittlere Ausrichtung der Spins ändert. Letzteres ändert damit die Wechselwirkung, sodass für eine maximale Echoamplitude der zweite Puls nur ein 90° -Puls sein darf und eine Phasenverschiebung von 90° zum ersten Puls aufweisen muss.

2.6 Field-Cycling NMR

Die Technik der FC-Relaxometrie wurde von Friedrich Noack stark vorangetrieben und schon 1986 ausführlich mit Theorie sowie experimentellen Ergebnissen in einem Review-Artikel [23] zusammengefasst veröffentlicht. Im Jahre 2004 folgten Rainer Kimich und Esteban Anoardo mit einem gemeinsamen Review [24]. Eine aktuelle Veröffentlichung aus dem Jahre 2014 von Franz Fujara, Danuta Kruk und Alexei Privalov [25] fasst die Darmstädter Entwicklungen und Anwendungen auf diesem Gebiet zusammen.

Mit der FC-Relaxometrie kann die Abhängigkeit (Dispersion) der Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega_0)$ vom Magnetfeld bzw. der Larmor-Frequenz direkt gemessen werden. Dadurch hat man u.a. einen direkten Zugang zur Spektraldichte, welche die molekulare Dynamik abbildet. Eine Untersuchung dieser ist dadurch in den verschiedensten Systemen über einen großen Zeitbereich möglich. Es lassen sich auch andere Effekte, die die Spin-Gitter-Relaxation beeinflussen, untersuchen. Als Beispiele wären hier Polarisations transfers mit Quadrupol-Kernen (wie sie nur bei ganz bestimmten Larmor-Frequenzen auftreten) [26], Rotationsresonanzen beim schnellen Drehen der Probe [27] oder die Untersuchung von paramagnetischen Zentren durch Strahlenschäden in Kristallen [28] zu nennen.

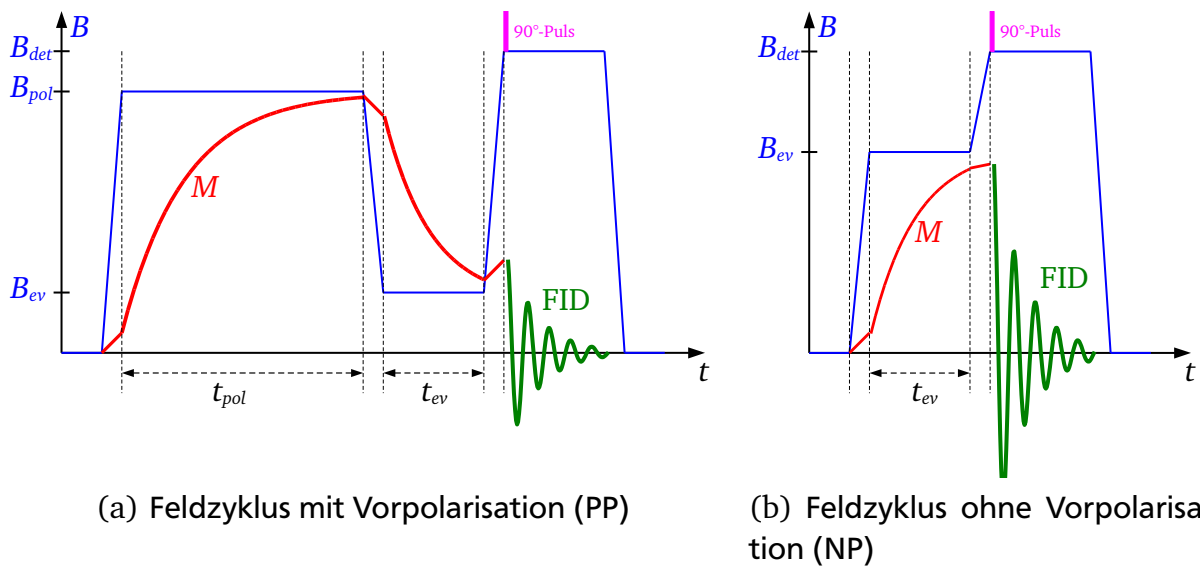


Abbildung 3: Feldzyklus eines FC-Experimentes (a) mit Vorpolarisation: $B_{ev} \lesssim B_{pol}/2$ und (b) ohne Vorpolarisation: $B_{ev} \gtrsim B_{pol}/2$. Beschreibung siehe Text.

Für FC-Messungen braucht man einen schnell schaltbaren Magneten. Die grundlegende Idee ist, die Kernspinmagnetisierung in einem beliebigen Evolutionsfeld B_{ev} bzw. bei einer beliebigen Larmor-Frequenz $\omega_{ev} = 2\pi\nu_{ev} = \gamma B_{ev}$ relaxieren zu lassen, aber immer im selben, möglichst hohen Magnetfeld zu detektieren. Das hohe, immer gleiche Detektionsfeld B_{det} hat den Vorteil, dass das Signal groß ist und immer bei derselben Frequenz detektiert wird. Der Probenkopf muss also nur einmal vor der gesamten Messreihe auf die Detektionsfrequenz abgestimmt werden. Die Schaltzeiten des Magnetfeldes sollten möglichst viel kürzer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 sein. Verläuft die Relaxation exponentiell, so kann die Schaltzeit zwar auch länger als T_1 sein, aber nur solange noch genug Magnetisierung übrig ist, um sie zu detektieren.

Für die Messung der Relaxationsraten in verschiedenen Evolutionsfeldern werden in der Regel zwei unterschiedliche Feldzyklen benutzt: (a) mit Vorpolarisation (PP) und (b) ohne Vorpolarisation (NP), siehe Abb. 3. Im Fall (a) wird Kernspinpolarisation in einem möglichst hohen Magnetfeld B_{pol} aufgebaut, bis sie nahe dem Gleichgewicht ist. Danach wird in ein kleineres Evolutionsfeld B_{ev} herunter geschaltet, dort beginnt die Magnetisierung mit der Rate $T_1^{-1}(\omega_{ev})$ zum Gleichgewichtswert von B_{ev} zu relaxieren. Nach der Evolutionszeit t_{ev} wird in das Detektionsfeld B_{det} geschaltet, ein 90° -Puls eingestrahlt und das Signal (FID) aufgenommen. Die Amplitude S des Signals ist direkt proportional zur Magnetisierung, welche am Ende der Evolutionszeit noch übrig ist. Wiederholt man nun den Feldzyklus für verschieden lange t_{ev} , so kann man den Verlauf der Magnetisierung im Evolutionsfeld messen und daraus T_1 bestimmen. Dieser Feldzyklus wird benutzt wenn $B_{ev} \lesssim B_{pol}/2$.

Bei höheren B_{ev} , Fall (b), sinkt die Differenz zwischen B_{pol} und B_{ev} , sodass bei $B_{ev} \gtrsim B_{pol}/2$ ohne Vorpolarisation gemessen wird. Hier ist $B_{pol} = 0$ bzw. entspricht dem Erdmagnetfeld oder sonstigen Streufeldern, welche viel kleiner als B_{ev} sind. Die

Magnetisierung baut sich also während t_{ev} von nahezu Null auf. Auch hier wird im festen B_{det} detektiert.

Durch Variation von B_{ev} kann nun die Dispersion der Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega_0 = \omega_{ev})$ gemessen werden.

Für die Erzeugung der verschiedenen Magnetfelder gibt es zwei unterschiedliche Methoden. Für das mechanische FC wird die Probe meist im Streufeld eines Cryomagneten mechanisch verschoben. Das hat den Vorteil, dass sehr hohe Felder erreichbar sind, aber den Nachteil, dass die Schaltzeiten in der Größenordnung von 100 ms liegen und damit relativ lang sind. Das elektronische FC, oft auch als Fast-Field-Cycling bezeichnet, besteht aus einem (niederinduktiven) Elektromagneten, welcher innerhalb von Millisekunden im Bereich $\lesssim 2$ T geschaltet werden kann.

Es macht Sinn sowohl B_{pol} als auch B_{det} möglichst groß zu wählen. Beim elektronischen FC ist oft $B_{det} > B_{pol}$, da für die Detektion nur wenige Millisekunden benötigt werden. Für diese kurze Zeit kann auch ein Strom zur Erzeugung vom Magnetfeld durch die Spule fließen, welcher diese oder die Stromquelle auf Dauer kritisch überhitzen würde.

2.7 Spektraldichte, Suszeptibilität und Frequenz-Temperatur-Superposition

Neben der Darstellung der Relaxationsraten als Spektraldichte (siehe Abb. 1), bei der die Korrelationszeit am Knick etwa der inversen Larmor-Frequenz entspricht: $\omega_0 \tau_c \approx 1$, können die Daten in eine Suszeptibilität umgerechnet werden [29, 30]. Dies bringt einige Vorteile: (i) Aus dem Knick wird ein Maximum, welches sich mit dem Auge besser ablesen lässt. (ii) Durch alleiniges Verschieben entlang der Frequenzachse der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Relaxationsraten lassen sich Masterkurven bilden und daraus Korrelationszeiten auch ohne ein Maximum bestimmen. (iii) Die Suszeptibilität lässt sich mit anderen Methoden wie der dielektrischen Spektroskopie (DS) vergleichen.

Nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem reagiert ein System auf eine kleine Störung von außen genauso wie auf eine spontane Fluktuation um das Gleichgewicht innerhalb des Systems. Das heißt, dass das System mit seinen intrinsischen Frequenzen auf die Störung reagiert. Im Grenzfall kleiner Störungen $\hbar\omega \ll k_B T$ ist der dissipative (Verlust-) Anteil der Suszeptibilität dann [31]:

$$\chi''(\omega) = \chi_0 \frac{\omega}{k_B T} J(\omega), \quad (2.43)$$

wobei χ_0 die statische Suszeptibilität ist. Auf diesem Grundsatz basierend, kann eine NMR-Suszeptibilität direkt über die Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega_0)$ definiert werden [29, 30]:

$$\chi''_{NMR}(\omega_0) = \omega_0 T_1^{-1}(\omega_0). \quad (2.44)$$

Dabei wird lediglich vernachlässigt, dass $T_1^{-1}(\omega_0)$ aus einer Summe von Spektraldichten bei verschiedenen Frequenzen besteht. Da diese Frequenzen aber in der Regel lediglich

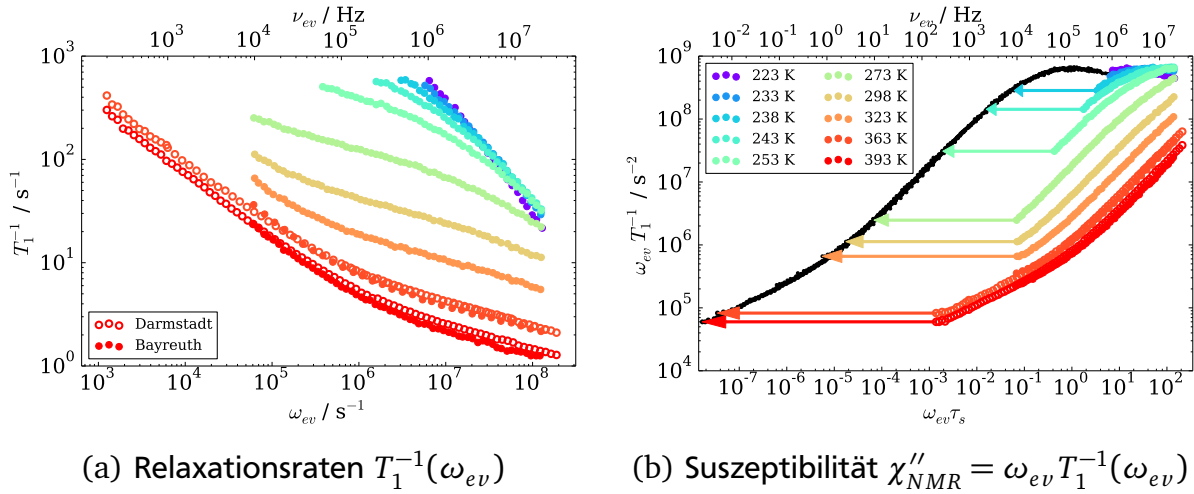


Abbildung 4: Beispiel zur Konstruktion von Masterkurven. In Bayreuth (geschlossene Symbole) und in Darmstadt (offene Symbole) gemessene Relaxationsraten von PB 87500, vgl. [32].

einen Faktor zwei auseinander liegen, spielt das bei Prozessen, welche sich über viele Dekaden in der Frequenz strecken, keine große Rolle.

Die Suszeptibilität hat ein Maximum bei $\omega_0 \tau_c \approx 1$, sodass die Korrelationszeit bei der gemessenen Temperatur leicht bestimmt werden kann. In der Regel entspricht das Maximum dem sogenannten α -Prozess, der für die Relaxation der Struktur verantwortlich ist. Das heißt, dass sich dieser Prozess in makroskopischen Größen wie der Viskosität widerspiegelt. Im Fall von Polymeren wird diese Zeit als segmentale Korrelationszeit τ_s bezeichnet.

In Abb. 4 (a) sind die Relaxationsraten T_1^{-1} von Polybutadien (PB) mit einem Molekulargewicht von $87,5 \text{ kg mol}^{-1}$ als Beispiel gezeigt. An dieser Stelle sei bereits angemerkt, dass selbst bei der höchsten Temperatur von 393 K das Plateau bei kleinen Frequenzen nicht erreicht wird. Dies ist auf langsame Polymerdynamik zurückzuführen und wird in Kap. 5.2.1 diskutiert. In Abb. 4 (b) sind die Suszeptibilitäten $\omega_{ev} T_1^{-1}$ gezeigt, wobei nur bei tiefen Temperaturen ein Maximum zu erkennen ist, welches die strukturelle Relaxation widerspiegelt.

Bei der Frequenz-Temperatur-Superposition (FTS) geht man davon aus, dass sich der Bewegungsprozess mit der Temperatur nicht ändert, sondern dieser nur schneller bzw. langsamer wird. Mit anderen Worten ausgedrückt, die Antwort eines Systems auf kleine Störungen (die Suszeptibilität) verschiebt sich nur auf der Frequenzachse mit der Temperatur. So kann durch horizontales Verschieben der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen χ''_{NMR} eine Masterkurve erzeugt werden, siehe Abb. 4 (b). Dadurch kann der Frequenzbereich durch Variation der Temperatur extrem vergrößert und zusätzlich auch noch die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten $\tau_c(T)$ bzw. $\tau_s(T)$ über den Verschiebungsfaktor bestimmt werden.

2.8 Feldgradienten NMR

Die Feldgradienten (FG) NMR ist eine gängige Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Dabei wird zwischen der gepulsten Feldgradienten (PFG) und der statischen Feldgradienten (SFG) NMR unterschieden. Bei Ersterer wird in einem homogenen Magnetfeld B_0 ein starker Gradient g von einigen zehn Tesla pro Meter gepulst eingestrahlt.

Bei der SFG NMR ist der Magnet so gebaut, dass er einen möglichst hohen, statischen Gradienten aufweist. Dadurch können Gradienten von 200 T/m erreicht werden, sodass auch extrem kleine Diffusionskoeffizienten von bis zu $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und molekulare Verschiebungen von nur 10 nm gemessen werden können [33]. Mit dieser Methode lässt sich ebenfalls die anomale Diffusion von Polymeren messen, dabei liefert die Auswertung für normale Diffusion nach Stejskal und Tanner etwas andere Ergebnisse als eine für anomale Diffusion hergeleitete Gleichung, ein Vergleich ist in Kap. 5.2.2 zu finden. Aus diesem Grund wird auf die grundlegende Funktionsweise der SFG NMR, Diffusion und anomale Diffusion in der SFG NMR im Folgenden eingegangen, für eine tiefer gehende Beschreibung sei auf [2, 3, 33] verwiesen.

2.8.1 Stimuliertes Echo-Experiment im statischen Feldgradienten

Für die Messung von Diffusionskoeffizienten wird meist das stimulierte Echo benutzt, die Pulsfolge besteht aus drei 90° -Pulsen:

$$\dots t_d \dots 90^\circ \dots \tau \dots 90^\circ \dots t_m \dots 90^\circ \dots \tau \dots \text{Stimuliertes Echo.} \quad (2.45)$$

Anschaulich betrachtet beeinflusst die Pulsfolge die Kernspins wie folgt: Mit dem ersten 90° -Puls wird die anfangs in z -Richtung orientierte Magnetisierung in die xy -Ebene geklappt. Dort findet eine Dephasierung aufgrund des starken Gradienten innerhalb von (Sub-)Mikrosekunden statt. Die Dephasierung durch den großen Gradienten ist so schnell, dass das FID schon in der durch den Puls verursachten Totzeit von einigen Mikrosekunden abgeklungen ist. Das heißt, die magnetischen Momente haben sich isotrop in der xy -Ebene verteilt.

Nach der Evolutionszeit τ könnte man mit einem 180° -Puls die bis dahin entwickelten Phasen der magnetischen Momente invertieren, sodass diese nach einer weiteren Zeit τ zum sogenannten Hahn-Echo rephasieren. Bei einem stimulierten Echo werden aber statt dem 180° -Puls zwei 90° -Pulse verwendet, welche durch eine Mischzeit t_m getrennt sind.

Der zweite 90° -Puls dreht die aufgefächerten magnetischen Momente in die xz - bzw. yz -Ebene, abhängig von der Phase des Pulses. Die transversalen Komponenten rephasieren nach der Zeit τ zu einer Art Hahn-Echo, welches aber im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielt. Die longitudinalen Komponenten werden in z -Richtung für die Zeit t_m gespeichert und erst mit dem dritten 90° -Puls wieder in die xy -Ebene geklappt. Dort rephasieren sie dann und nach der Zeit τ entsteht das stimulierte Echo, siehe Abb. 5.

Die Rephasierung funktioniert nur dann vollständig, wenn die Kerne während des Experiments ihre Larmor-Frequenz nicht ändern. Diffundieren nun die Moleküle innerhalb

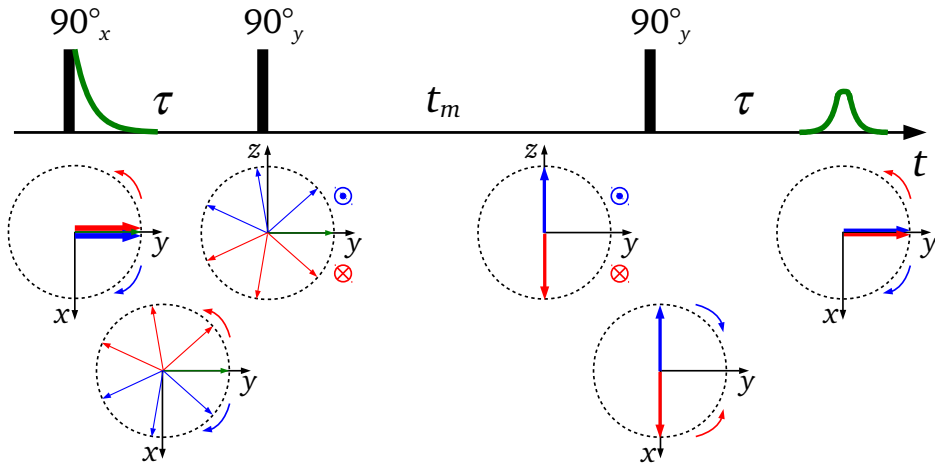


Abbildung 5: Stimuliertes Echo-Experiment mit zeitlicher Entwicklung der Phasen als Vektorbild im rotierenden Koordinatensystem, Beschreibung siehe Text.

der Probe, so ändern sich aufgrund des Magnetfeldgradienten ihre Larmor-Frequenzen, sodass die Magnetisierung nur noch zum Teil oder gar nicht mehr rephasiert. Über den Abfall der Echoamplitude $S_{Dif}(\tau; t_m; g^2)$ durch Variation der Zeiten τ oder t_m kann nun der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden.

Dazu müssen aber noch folgende andere Effekte berücksichtigt werden: Während den Evolutionszeiten τ relaxiert die Magnetisierung über die oft schnelle Spin-Spin-Relaxation $S_{SSR}(\tau)$ und während der Mischzeit t_m wirkt die Spin-Gitter-Relaxation $S_{SLR}(t_m)$ auf die Spins, die später für das Stimulierte Echo verantwortlich sind. Bei Polymeren muss ebenfalls der Echoabfall durch den dipolaren Korrelationseffekt $S_{Dip}(\tau; t_m)$ berücksichtigt werden [2, 34]. Dieser Beruht auf einer nicht vollständig heraus gemittelten Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Spins, welche der Kettenstruktur der Polymere geschuldet ist. Dadurch entsteht ebenfalls eine De- und Rephasierung der Spins während den Zeitintervallen τ , aufgrund von Reorientierung der Kette ändert sich diese Wechselwirkung und eine vollständige Rephasierung findet nicht statt. Als Folge davon nimmt die Echoamplitude ab.

Die stimulierte Echoamplitude $S_{StE}(\tau; t_m; g^2)$ mit der Anfangsamplitude S_0 kann wie folgt beschrieben werden:

$$S_{StE}(\tau; t_m; g^2) = S_0 \cdot S_{SSR}(\tau) \cdot S_{SLR}(t_m) \cdot S_{Dip}(\tau; t_m) \cdot S_{Dif}(\tau; t_m; g^2). \quad (2.46)$$

2.8.2 Diffusion im statischen Feldgradienten

Der Abfall der stimulierten Echoamplitude durch Diffusion in statischen Feldgradienten $S_{Dif}(\tau; t_m; g^2)$ ist für den Fall $\tau \ll t_m$ recht einfach zu verstehen. Die Phasen ϕ der Spins entwickelt sich ohne Diffusion während der Zeit τ nach dem ersten Puls in einem in z -Richtung gerichteten Gradienten g wie folgt:

$$\phi = \gamma(B_0 + gz)\tau. \quad (2.47)$$

Während der Mischzeit t_m (nach dem zweiten Puls) sind die Phasen ϕ in z -Richtung gespeichert. Nach dem dritten Puls sind diese dann invertiert, sodass die Spins nach der weiteren Zeit τ das Echo bilden. Ist molekulare Dynamik vorhanden, so bewegen sich die Spins während der Mischzeit t_m im Gradienten und es entsteht eine Phasendifferenz

$$\Delta\phi(t_m) = \gamma g \tau \Delta z(t_m), \quad (2.48)$$

welche zu einer Abnahme der Echoamplitude führt. Diese Dämpfung kann nun über das Ensemblemittel der komplexen Phasendifferenzen berechnet werden:

$$S_{Dif}(\tau; t_m; g^2) = \langle \exp(i\Delta\phi(t_m)) \rangle. \quad (2.49)$$

Geht man nun analog zu Gl. (2.23) von einem Gauß'schen Propagator aus, mit anderen Worten gesagt, einer Zufallsbewegung der Spins bei der die Wahrscheinlichkeit $p(\Delta z; t_m)$, dass ein Spin nach der Zeit t_m die Strecke Δz in z -Richtung zurückgelegt hat, einer Gauß-Verteilung entspricht, so sind auch die Phasendifferenzen $\Delta\phi$ Gauß-verteilt:

$$p(\Delta\phi; t_m) \propto \exp\left(\frac{-\Delta\phi^2}{2\langle\Delta\phi^2(t_m)\rangle}\right). \quad (2.50)$$

Mit dieser Annahme, welche in isotropen Medien gilt, kann $S_{Dif}(\tau; t_m; g^2)$ berechnet werden:

$$S_{Dif}(\tau; t_m; g^2) = \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta\phi; t_m) \exp(i\Delta\phi) d\Delta\phi \quad (2.51)$$

$$= \exp(-0,5\langle\Delta\phi^2(t_m)\rangle). \quad (2.52)$$

Es zeigt sich, dass die Echoamplitude mit dem mittleren Verschiebungsquadrat in z -Richtung $\langle\Delta z^2(t_m)\rangle \propto \langle\Delta\phi^2(t_m)\rangle$ im Exponenten einer Exponentialfunktion abfällt. Für normale Diffusion in einer Dimension bzw. einem Random Walk der Moleküle in z -Richtung gilt folgender Zusammenhang:

$$\langle\Delta z^2(t_m)\rangle = 2Dt_m. \quad (2.53)$$

Für den Fall $\tau \ll t_m$ ergibt sich die bekannte Gleichung von Stejskal und Tanner:

$$S_{Dif}(\tau; t_m; g^2) = \exp(-\gamma^2 g^2 \tau^2 Dt_m). \quad (2.54)$$

Das stimulierte Echo-Experiment mit $\tau \ll t_m$ ist das NMR-Analogon zu einem inkohärenten Streuexperiment wie der quasi-elastischen Neutronenstreuung. Die Signaldämpfung $S_{Dif}(q; t; g^2)$ im Streuexperiment hängt vom Ortsvektor \vec{r} und dem Streuvektor \vec{q} , welcher die Längenskala definiert, ab:

$$S_{Dif}(q; t; g^2) = \langle \exp(-i\vec{q}\vec{r}(0)) \exp(i\vec{q}\vec{r}(t)) \rangle. \quad (2.55)$$

Die Phasendifferenz $\Delta\phi = \vec{q}\vec{r}(t) - \vec{q}\vec{r}(0)$ kann man direkt mit der aus dem stimulierten Echo der Gradienten NMR Gl. (2.49) vergleichen, sodass

$$q = \gamma g \tau \quad (2.56)$$

die inverse Länge des Experiments definiert.

Für den Fall dass $\tau \ll t_m$ nicht gilt, muss ausgehend von Gl. (2.49) eine von t_m und τ abhängige Phasendifferenz $\langle \Delta\phi^2(\tau; t_m) \rangle$ verwendet werden. Dies führt zu folgender Abhängigkeit der Echoamplitude:

$$S_{Dif}(\tau; t_m; g^2) = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \tau^2 D \left(t_m + \frac{2}{3}\tau\right)\right). \quad (2.57)$$

2.8.3 Anomale Diffusion im statischen Feldgradienten

Die im vorherigen Kapitel 2.8.2 beschriebene Herleitung der diffusionsbedingten Amplitudenabnahme des stimulierten Echos $S_{Dif}(\tau; t_m; g^2)$ ist nur für isotrope (Brown'sche) Diffusion gültig. Bei anomaler Diffusion, wie sie bei Polymeren stattfindet (siehe Kap. 2.9.4), ist das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ nicht mehr zwangsläufig proportional zur Zeit t . Bei kürzeren Zeiten werden sogenannte Powerlaws vorhergesagt: $\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha$.

Mit der Annahme eines Gauß'schen Propagators kann für solch ein Verhalten $S_{Dif}(\tau; t_m; g^2)$ auch hergeleitet werden [35]:

$$S_{Dif}(\tau; t_m; g^2) = \exp\left(-g^2 \gamma^2 \cdot \frac{D(t_m + 2\tau) (t_m + 2\tau)^{\alpha+2} + D(t_m) t_m^{\alpha+2} - 2 D(t_m + \tau) (t_m + \tau)^{\alpha+2} - 2 D(\tau) \tau^{\alpha+2}}{(1 + \alpha) (2 + \alpha)}\right). \quad (2.58)$$

Die Zeitabhängigkeit von $\langle r^2(t) \rangle$ wurde dabei auf einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D(t)$ übertragen werden:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6D(t)t. \quad (2.59)$$

Gleichung (2.58) enthält Diffusionskoeffizienten verschiedener Zeiten, für $\tau < t_m$ kann die rechte Seite entwickelt und wie folgt genähert werden [20]:

$$S_{Dif}(\tau; t_m; g^2) = \exp\left(-g^2 \gamma^2 D(t_m) \tau^2 t_m \cdot \left[1 - \frac{2}{(1 + \alpha) (2 + \alpha)} \left(\frac{\tau}{t_m}\right)^\alpha + \alpha \left(\frac{\tau}{t_m}\right) \dots\right]\right). \quad (2.60)$$

Für normale Diffusion $D(t) = D$ mit $\alpha = 1$ ergibt sich wie erwartet aus Gl. (2.58) sowie aus Gl. (2.60) direkt Gl. (2.57).

2.9 Polymere und Polymerdynamik

In diesem Kapitel sind Polymere und deren dynamische Eigenschaften kurz erläutert. Dabei wird zuerst auf Polymere im Allgemeinen eingegangen, normale Brown'sche Diffusion beschrieben und dann die grundlegenden Ideen der polymerspezifischen Ketendynamik im Rahmen des Rouse- und Tube-Reptation (TR)-Modells nach Doi und Edwards dargelegt. Eine tiefer gehende Beschreibung ist in den Standardwerken [36–38] zu finden.

2.9.1 Polymere

Polymere sind sogenannte Makromoleküle, welche aus einer Vielzahl von kovalent gebundenen Grundbausteinen, den Monomeren, aufgebaut sind. Es gibt viele Arten von Polymeren, wie Homo-, Co-, Block- und Biopolymere sowie Dendrimere und verschiedene Strukturen dieser. Sie können als lineares, verzweigtes, vernetztes oder als teilkristallines Polymer in statistischen Knäuels, Lamellen, Sphärolithen oder Helices vorliegen. In dieser Arbeit werden ausschließlich einfache, lineare Homopolymere in der Schmelze untersucht, welche bei hohen Molekulargewichten zwar physikalisch verschlauft aber nicht chemisch vernetzt sind.

Im Folgenden werden die Polymerketten als Zufallspfad von $N + 1$ Massenpunkten (Monomeren) an den Orten \vec{R}_n mit N Verbindungsvektoren

$$\vec{r}_n = \vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} \quad (2.61)$$

der Länge b angenommen. Der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand ist:

$$\langle R_e^2 \rangle = \sum_{n,m} \langle \vec{r}_n \vec{r}_m \rangle = N b^2. \quad (2.62)$$

Um Persistenzeffekte aufgrund gerichteter chemischer Bindungen zu berücksichtigen, wird die Kette so weit vergrößert, bis die einzelnen Segmente wieder einem Zufallspfad folgen. Sie besteht dann aus N_K sogenannten Kuhn-Segmenten mit der Kuhn-Länge b_K , sodass

$$\langle R_e^2 \rangle = N_K b_K^2 = C_\infty N b^2 \quad (2.63)$$

mit dem charakteristischen Verhältnis

$$C_\infty = \frac{N}{N_K} = \frac{b_K}{b} \quad (2.64)$$

ist. Das charakteristische Verhältnis C_∞ ist ein Maß für die Steifigkeit der Kette.

2.9.2 Brown'sche Molekularbewegung und Selbstdiffusion

Die Brown'sche Molekularbewegung beschreibt die thermische Zufallsbewegung von Atomen bzw. Molekülen in einer Flüssigkeit oder einem Gas. Die Teilchen besitzen eine thermische Energie von $k_B T$, wechselwirken durch Stöße miteinander und legen

einen Zufallspfad zurück. Da bei einer Zufallsbewegung die Teilchen sich im Mittel jedoch nicht bewegen: $\langle r(t) \rangle = \langle r(0) \rangle$, ist das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ eine sinnvolle Größe, um die molekulare Bewegung zu beschreiben.

Die Zeitabhängigkeit von $\langle r^2(t) \rangle$ kann auf verschiedenen Wegen hergeleitet werden. Eine Möglichkeit ist die Herleitung und Lösung der Diffusionsgleichung für die Dichte, wie es von Einstein gezeigt wurde. Eine Alternative ist das Lösen der Langevin-Gleichung, einer einfachen Bewegungsgleichung der Teilchen mit einer zusätzlichen, durch Stöße verursachten, schnell fluktuierenden Zufallskraft. Mit der Annahme einer reinen Zufallsbewegung der Teilchen kann das mittlere Verschiebungsquadrat, wie von Smoluchowski gezeigt, in einer Dimension über Gauß'sche Statistik leicht berechnet werden: $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$. Es ist proportional zur Zeit t mit der Proportionalitätskonstanten D , dem Selbstdiffusionskoeffizient. Da die Raumrichtungen unabhängig voneinander sind, gilt in drei Dimensionen:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (2.65)$$

Nach der Einstein-Smoluchowski-Gleichung ist der Diffusionskoeffizient proportional zur thermischen Energie $k_B T$ und zur Beweglichkeit μ_{ES} :

$$D = \mu_{ES} k_B T. \quad (2.66)$$

Im Fall von Stokes'scher Reibung mit der Viskosität η für harte Kugeln mit dem Radius r_S gilt: $\mu_{ES} = (6\pi\eta r_S)^{-1}$.

2.9.3 Rouse-Modell für Polymerdynamik

Während die Diffusion nur Bewegung von Molekülen als ganzes beschreibt, bietet das Rouse-Modell eine Beschreibung der lokalen Bewegungen einzelner Kettensegmente. Dazu werden Polymerketten als N_R mit Federn verbundene Kugeln an den Orten $\vec{R}_n(t)$ behandelt, welche einen mittleren Abstand b_R besitzen. Da in diesem Modell Persistenzeffekte nicht berücksichtigt werden, ist die angenommene Kette eine Vergröberung der realen Polymerstruktur in Sinne von Kuhn-Segmenten.

Die Rückstellkraft der Federn ist entropischer Natur und basiert darauf, dass bei Dehnung die „Gauß'schen“ Ketten in einen etwas geordneteren Zustand gehen und die Entropie dabei sinkt. Die Federkonstante berechnet sich zu

$$k_e = \frac{3k_B T}{b_R^2}, \quad (2.67)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Mit einem Reibungskoeffizienten ζ_n , welcher die Reibung der einzelnen Kugeln beschreibt, lässt sich eine Langevin-Gleichung aufstellen:

$$\zeta_n \dot{\vec{R}}_n(t) = -k_R (2\vec{R}_n(t) - \vec{R}_{n+1}(t) - \vec{R}_{n-1}(t)) + \vec{F}_n(t). \quad (2.68)$$

$\vec{F}_n(t)$ ist eine zufällige Kraft, welche auf statistischen Stößen mit umliegenden Kettensegmenten beruht und ist daher nicht korreliert: $\langle F_n(t) F_n(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t - t')$.

Das System aus N_R linearen, gekoppelten Differentialgleichungen (DGL) entkoppelt im Fourier-Raum (Normalkoordinaten) und kann gelöst werden. Es ergeben sich sogenannte Rouse-Moden, welche verschiedene Bewegungen der Kette beschreiben. Mittels Rücktransformation in den Ortsraum kann nun das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ berechnet werden. Für kurze Zeiten, also lokaler Kettenbewegung, ergibt sich folgendes Powerlaw:

$$\langle r^2(t) \rangle = 2b_R \sqrt{\frac{3k_B T}{\zeta \pi}} t^{0,5}. \quad (2.69)$$

Es lässt sich ebenso die Korrelationsfunktion des Rückgratvektors der Kette $F_1(t) \propto \langle \vec{r}_n(t) \vec{r}_n(0) \rangle$ berechnen, für kurze Zeiten bzw. lokaler Bewegung ist:

$$F_1(t) = \frac{b_R^3}{2} \sqrt{\frac{\zeta}{3\pi k_B T}} t^{-0,5}. \quad (2.70)$$

Die Korrelationsfunktion $F_1(t)$ beschreibt die Relaxation des End-zu-End-Vektors, wie sie z.B. mit der dielektrischen Spektroskopie gemessen wird. Mit der NMR wird durch die Dipol-Dipol- bzw. Quadrupolwechselwirkung die Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ des zweiten Legendre-Polynoms gemessen, vgl. Kap. 2.2.1 und 2.2.2. Diese berechnet sich im Rouse-Modell zu:

$$F_2(t) \propto (F_1(t))^2 \propto t^{-1}. \quad (2.71)$$

Für Zeiten, welche viel länger als die langsamste Rouse-Mode sind, wird auch im Rouse-Modell ein exponentieller Korrelationsverlust in $F_1(t)$, bzw. freie Diffusion $\langle r^2(t) \rangle = 6D_R t$ vorhergesagt. Der Diffusionskoeffizient ist in diesem Fall:

$$D_R = \frac{k_B T}{\zeta N_R}. \quad (2.72)$$

Das Rouse-Modell basiert auf der Annahme freier Ketten, die weder chemisch vernetzt sind noch physikalische Verschlaufungen enthalten, wie es bei langen Polymeren der Fall ist.

2.9.4 Tube-Reptation-Modell für Polymerdynamik

Das TR-Modell [37] von Doi und Edwards basiert auf der Kombination vom Rouse-Modell für kürzere Kettenlängen bzw. kürzere Zeiten und dem Reptations-Modell von de Gennes für längere Ketten auf längeren Zeitskalen. In Kombination mit der sogenannten Glasdynamik für ganz kurze Zeiten sowie freier Diffusion auf ganz langen Zeitskalen werden fünf verschiedene Bereiche (Regime 0 bis IV) für lange Polymerketten vorhergesagt. Das mittlere Verschiebungsquadrat eines Kettensegments $\langle r^2(t) \rangle$ zeigt in den verschiedenen Regimen jeweils ein Powerlaw-Verhalten $\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha$.

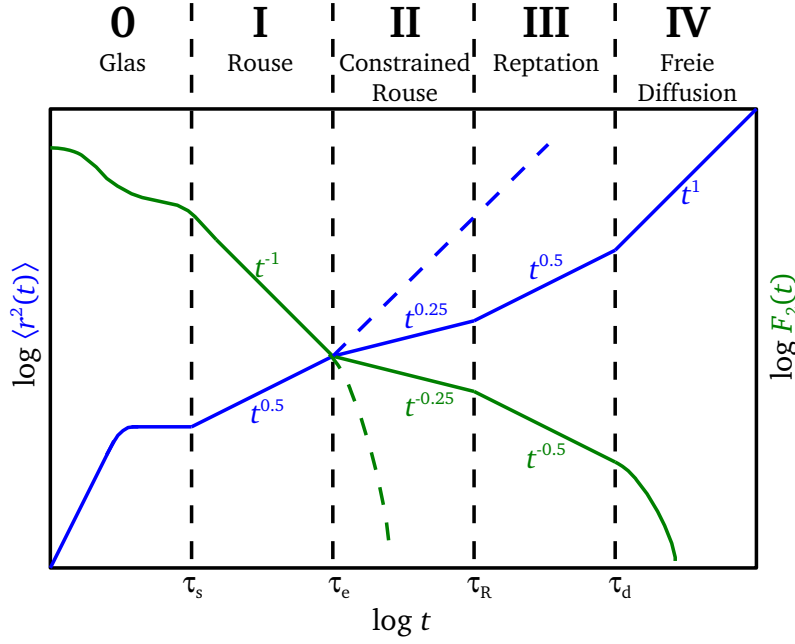


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Vorhersagen für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ und der Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ des TR-Modells für die Dynamik verschlaufter Polymere mit $M > M_e$ in doppeltlogarithmischer Darstellung, gestrichelt: $M < M_e$.

Regime 0 ($t < \tau_s$): Dieses Regime beschreibt die Glasdynamik von Flüssigkeiten auf atomarer Längenskala, welche kleiner als die Segmentlänge b_R der Rouse-Dynamik ist. Daher wird die Glasdynamik in dieser Arbeit auch nur qualitativ erläutert, obwohl diese ein sehr großes Forschungsgebiet ist [39]. Die Atome oder Moleküle in einem Glas befinden sich in Käfigen, die durch die Nachbarn gebildet werden. Innerhalb der Käfige, im ballistischen Regime, „fliegen“ sie frei: $\langle r^2(t) \rangle \propto t^2$. Da sie aber im Käfig gefangen sind, knickt $\langle r^2(t) \rangle$ bei etwas längeren Zeiten ab und ist konstant. Erst nach der segmentalen Korrelationszeit τ_s kann ein Teilchen den Käfig verlassen und es findet freie Diffusion bzw. Rouse-Dynamik bei Polymeren statt.

Die Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ fällt in diesem Fall (gestreckt) exponentiell auf ein Plateau ab, welches durch den verbleib im Käfig hervorgerufen wird, siehe Abb. 6.

Regime I ($\tau_s \ll t \ll \tau_e$): Das Rouse-Modell beschreibt die Polymerdynamik in diesem Regime. Es ist aber eigentlich auf Kettenlängen limitiert, bei denen es keine Verschlaufungen gibt, andernfalls befinden sich die Polymerketten in Röhren, welche durch die benachbarten Ketten gebildet werden. Aber auch in diesem Fall beschreibt das Modell noch die Bewegung innerhalb einer Röhre mit dem Durchmesser a_0 . Bei der Zeit τ_e , der sogenannten Entanglement-Zeit, entspricht das mittlere Verschiebungsquadrat dem mittleren quadratischen Röhrendurchmesser:

$$\langle r^2(\tau_e) \rangle = a_0^2. \quad (2.73)$$

Regime II ($\tau_e \ll t \ll \tau_R$): Ist nun $\langle r^2(t) \rangle > a_0^2$, so ist keine freie Rouse-Dynamik der Kettensegmente mehr möglich. Nur entlang der Röhre, die die Kette umgibt, können die Segmente Rouse-Bewegung vollführen, daher wird dieses Regime auch constrained Rouse-Regime genannt. Die Randbedingung für diese Bewegung wird dadurch realisiert, dass ein Kettensegment den Ort anderer Segmente durchläuft, also die Bewegung auf die Kontur der Kette gezwungen wird. Das Kettensegment am Ort s zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ ist dann dort, wo das Segment $s + \Delta s$ zur Zeit t war:

$$\vec{R}(s; t + \Delta t) = \vec{R}(s + \Delta s; t). \quad (2.74)$$

Die Verschiebung Δs wird als diffusiv angenommen, sodass die Wahrscheinlichkeit $p(\Delta s)$ einer Gauß-Verteilung entspricht:

$$p(\Delta s) = \sqrt{4\pi D_R \Delta t} \exp\left(-\frac{\Delta s^2}{4D_R \Delta t}\right). \quad (2.75)$$

Diese zusätzliche Einschränkung der Bewegung führt zu folgenden Potenzgesetzen für das mittlere Verschiebungsquadrat und der (Orientierungs-) Autokorrelationsfunktion der Kettensegmente:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{0,25} \quad (2.76)$$

$$F_2(t) = F_1(t) \propto t^{-0,25}. \quad (2.77)$$

Die Berechnung der mit NMR messbaren Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ basiert auf der sogenannten Return-to-Origin Hypothese [40]. Dabei wird von einer Mittelung der lokalen (NMR) Wechselwirkungen auf der Längenskala des Röhrendurchmessers ausgegangen, bei der aber eine Restkorrelation bleibt. Diese Restwechselwirkung fluktuiert nur, wenn Bewegung entlang des primitiven Pfads der Röhre stattfindet, sodass die mit NMR gemessene $F_2(t) \propto \langle r^2(t) \rangle^{-1}$ ist. Dies ist in den Regimen II und III der Fall, in Kapitel 4.2 wird diese Hypothese mit experimentellen Ergebnissen diskutiert.

Regime III ($\tau_R \ll t \ll \tau_d$): Auf der Zeitskala $t > \tau_R$ spielen die lokalen Rouse-Moden keine Rolle mehr, es findet Diffusion des Kettenschwerpunktes entlang der Röhre (also reine Reptations-Bewegung) statt. Solche Zufallsbewegungen entlang des Zufallspfades der Röhre führen ebenfalls zu Potenzgesetzen:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{0,5} \quad (2.78)$$

$$F_2(t) = F_1(t) \propto t^{-0,5}. \quad (2.79)$$

Regime IV ($\tau_d \ll t$): Erst nach der sogenannten Disengagement-Zeit τ_d , wenn die Polymerkette die Röhre verlassen hat, findet freie Diffusion nach Gl. (2.65) statt. Das mittlere Verschiebungsquadrat bei dieser Zeit entspricht dem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand:

$$\langle r^2(\tau_d) \rangle = \langle R_e^2 \rangle. \quad (2.80)$$

In Abb. 6 ist das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ sowie die Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ aller fünf vorhergesagten Regime des TR-Modells für Polymerdynamik inklusive Glasdynamik auf logarithmischen Achsen dargestellt. Nur langkettige, verschlaufte Polymere mit $M > M_e$ durchlaufen alle Regime, kürzere knicken schon früher in die freie Diffusion ab.

2.10 Ionenleitung in Festkörpern

Neben der Polymerdynamik wurde ebenfalls die bereits mit diversen Methoden erforschte Ionendynamik in metallischen Lithium mit der ^7Li FC NMR untersucht, um diese Methode zur Untersuchung anderer Li-Ionenleiter zu etablieren. Dieses kurze Kapitel soll als kleine Einleitung in das Gebiet dienen, welches in Standardwerken der Festkörperphysik detaillierter beschrieben ist [41, 42].

Neben der durch die Elektronen verursachten elektrischen Leitfähigkeit von Festkörpern kann auch die Beweglichkeit von Ionen zur Leitfähigkeit beitragen. Diese hängt stark von der Struktur der Festkörper, welche in die Kategorien Kristalle, Gläser und Polymere eingeteilt werden können, ab.

In Kristallen basiert die Ionenleitung meist auf Fehlern im Kristallgitter, dazu gehören unter anderem Punktdefekte wie Leerstellen im Kristall, Zwischengitter- oder Fremdatome/-ionen. Leerstellen können einfach durch den Kristall wandern, in dem benachbarte Ionen auf die Leerstelle hüpfen und wieder eine Leerstelle hinterlassen. Zwischengitteratome/-ionen können entweder einfach durch das Zwischengitter diffundieren oder einen regulären Gitterplatz einnehmen, indem sie das dort sitzende Atom bzw. Ion auf einen Zwischengitterplatz stoßen. Durch Dotierung lassen sich gezielt Defekte in Kristallen erzeugen, die als extrinsische Defekte bezeichnet werden und in vielen Fällen die ionische Leitfähigkeit erhöhen.

Neben der Ionenleitung durch Defekte sind auch Kristallstrukturen zu nennen, die eine Tunnel- oder Lagenstruktur aufweisen, in denen die Ionen diffundieren können. Ebenso sind Fehlordnungen von Ionenteilgittern zu erwähnen, in diesem Fall geht ein Teilgitter eines Ionenkristalls in einen quasi geschmolzenen Zustand über, in dem diese Ionen dann diffundieren können.

Basiert die Ionenleitung auf dem Zwischengittermechanismus oder einem intrinsischen Leerstellenmechanismus, so kann der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient einfach bestimmt werden. Ausgehend von Gl. (2.65) für kontinuierliche Diffusion ist

$$D(T) = \frac{1}{6} \Gamma(T) b_{nn}^2 \quad (2.81)$$

mit einem nächsten Nachbarabstand b_{nn} und einer temperaturabhängigen Sprungrate $\Gamma(T)$ für die Diffusion auf einem Gitter. Die Sprungrate folgt dabei einem Arrhenius-Gesetz, wenn man davon ausgeht, dass die Ionen mit einer konstanten Versuchsfrequenz und einer mittleren Energie von $k_B T$ versuchen, eine Potentialbarriere zu überwinden. Die Anzahl der Leerstellen im Gitter folgt ebenfalls einem Arrhenius-Gesetz, sodass bei niedriger Leerstellenkonzentration, wenn diese unabhängig voneinander sind, der Diffusionskoeffizient auch einem Arrhenius-Gesetz unterliegt:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.82)$$

Der Parameter E_A wird als Aktivierungsenergie bezeichnet und entspricht nur im extrinsischen Fall der Höhe einer Potentialbarriere, da im intrinsischen Fall zusätzlich die Bildung der Leerstellen eine Rolle spielt.

An dieser Stelle sei auch angemerkt, dass die Sprungrate $\Gamma(T)$ nur proportional zur und nicht gleich der inversen Korrelationszeit τ_c ist, da je nach Kristallgitter eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung existiert.

Ebenfalls zu erwähnen ist der Doppelleerstellenmechanismus, bei dem zwei Leerstellen gemeinsam durch den Kristall diffundieren. Dieser tritt meist erst bei hohen Temperaturen auf, bei denen sich genügend Leerstellen bilden.

Die Diffusion der Ionen in metallischem Lithium beruht auf einem Leerstellenmechanismus im kubisch raumzentrierten Kristall, bei dem es erst bei Temperaturen über 400 K einen kleinen, aber signifikanten Beitrag vom Doppelleerstellenmechanismus gibt [43]. Dieser ist auch bis zum Schmelzpunkt von 454 K nur sehr schwach ausgeprägt. In verschiedene Publikationen wurde die Diffusion in metallischem Lithium mit diversen NMR Methoden wie klassischer Relaxometrie [44], Relaxometrie im RKS [45], gepulster Feldgradienten NMR [46] sowie β NMR an ^8Li [43] gemessen. Übereinstimmend ist eine Aktivierungsenergie Bereich von 0,55 eV bestimmt worden. Dieser Wert wurde auch mit anderen Methoden wie der Tracer-Diffusion [47] gefunden.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel ist der Aufbau des verwendeten FC-Relaxometers beschrieben, wobei dem komplizierten Elektromagneten, welcher aus einer Vielzahl von Spulen besteht, besondere Beachtung geschenkt ist. Des Weiteren sind verschiedene Methoden zur direkten Kalibrierung des Magnetfeldes mit FC NMR dargelegt, die in der FC NMR verwendete Datenaufnahme offen gelegt sowie ^2H -Solid-Echo-Messungen gezeigt. Schließlich ist die ebenfalls verwendete Technik der SFG NMR erläutert.

Auch in diesem Kapitel beziehen sich alle in Frequenzeinheiten angegebenen Magnetfelder auf die Larmor-Frequenz von Protonen, sofern es sich nicht um Messungen an einem anderen Kern handelt oder explizit angegeben ist.

3.1 Field-Cycling-Relaxometrie

Der Fokus dieser Dissertation liegt auf dem Erreichen und Nachweisen extrem kleiner Felder in der FC NMR sowie der Durchführung von Messungen in diesen. Daher sind nur Weiterentwicklungen des in Darmstadt entwickelten elektronischen FC-Relaxometers auf der Basis von Luftspulen [48, 49] beschrieben.

Für das mechanische FC [50], die Kombination aus mechanischem FC mit Microimaging [28] und das elektronische FC mit ferromagnetischem Joch [51] sei auf die Literatur verwiesen. Das Gleiche gilt auch für andere neue Techniken in der FC-Relaxometrie wie Rotationsresonanz durch (Magic Angle) Spinning [27] oder Referencedeconvolution [52], welche ebenfalls in Darmstadt entwickelt wurden.

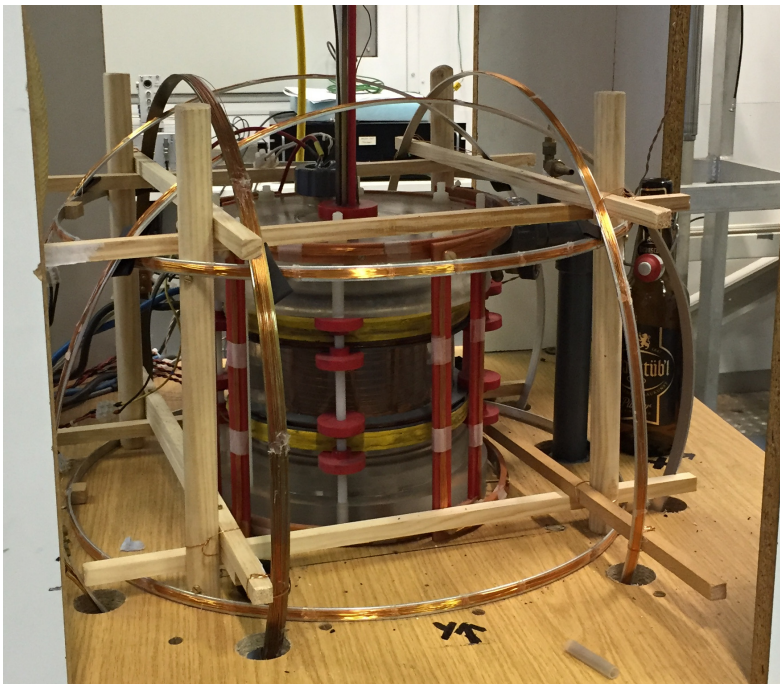
Schon 1980 veröffentlichte Noack Relaxationsdispersionen, welche bis zu einer Frequenz von 50 Hz herunter gemessen wurden [53], ohne aber Probleme und deren Lösungen detailliert zu beschreiben. Allein das statische Erdmagnetfeld hat eine Stärke von etwa 2000 Hz. Andere statische Felder sowie magnetische Wechselfelder sind stark von der lokalen Umgebung abhängig, aber ihre Stärken liegen meist auch in der Größenordnung von 50 Hz, was zu einer Störung der Messung führen kann.

Kommerziell sind nur FC-Relaxometer der Firma Stelar s.r.l. [54] erhältlich. Für diese Geräte wird ein Frequenzbereich von wenigen Kilohertz und mit speziellen Spulen bis zu 120 MHz angegeben. Esteban Anoardo und Gianni Ferrante veröffentlichten 2003 Messungen [55] mit einem erweiterten kommerziellen Spinmaster FFC2000 bis hinunter zu 100 Hz. Dies konnte aber mit einem in Bayreuth vorhandenen Spinmaster FFC2000 trotz Erweiterung vom Hersteller nicht wiederholt werden. Auch erscheinen einige Messungen in der Veröffentlichung zweifelhaft, siehe Kap. 5.2.1.

Das Erzeugen und Nachweisen extrem kleiner Magnetfelder in der FC-Relaxometrie konnte nur mit einem komplizierten Aufbau des Magneten erreicht werden, bei dem der gesamte Magnetfeldbereich von über sieben Dekaden auf logarithmischer Skala durch verschiedene Spulen abgedeckt wird.

3.2 Aufbau des Field-Cycling-Relaxometers

Das FC-Relaxometer besteht im Wesentlichen aus einem schnell schaltbaren Elektromagneten, einer PC gesteuerten NMR-Konsole und drei Probenköpfen für verschiedene Temperaturbereiche.



(a) FC-Magnet mit allen Spulen



(b) Hauptspule, vgl. [48].

Abbildung 7: (a) Aktuelles Foto des FC-Magnetes mit allen Spulen und eingebautem Probenkopf. (b) Hauptspule, welche sich im Kühlgehäuse befindet.

3.2.1 Field-Cycling-Magnet

Ein aktuelles Foto des FC-Magnetes ist in Abb. 7 (a) zu finden. Er besteht aus einer Vielzahl von Spulen, die verschiedene Feldbereiche abdecken, siehe Abb. 8. Durch diesen komplexen Aufbau ist es möglich, diverse FC-Experimente in einem breiten Frequenz- bzw. Magnetfeldbereich durchzuführen. Das Feld kann abhängig von der verwendeten Stromquelle von weniger als $0,1 \mu\text{T}$ bis zu 2 T variiert werden, dies entspricht mehr als sieben Dekaden. Die zur Verfügung stehenden Stromquellen und die Schaltzeiten der verschiedenen Spulen beim Hoch- und Herunterschalten sind in den Kap. 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben.

Die Hauptspule besteht aus 6 ineinander gesteckten, in Reihe geschalteten Zylinder- spulen mit je 21 Windungen variabler Breite und konstantem Abstand zwischen den Windungen [48, 49]. Ein Foto der gesamten Spule ist in Abb. 7 (b) zu sehen. Sie kann dauerhaft mit einem Strom von 700 A betrieben werden, was einem Magnetfeld von ca. $0,8 \text{ T}$ entspricht. Kurzzeitig sind auch Ströme von bis zu 2000 A möglich. Die ursprüngliche Homogenität von 10 ppm (bei einem standard 5 mm NMR-Röhrchen mit einer Länge von 10 mm) hat sich durch diverse Reparaturen deutlich verschlechtert. Dies ist bei Relaxometrie nicht störend, da die Dephasierungszeit der Kernspins aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten immer noch viel länger als die Totzeit ist und das Signal daher nicht signifikant an Amplitude verliert. Gekühlt wird die Spule mit Perfluoropolyether, einer nicht leitenden Flüssigkeit. Der Durchmesser der „Bohrung“ des Kühlge-

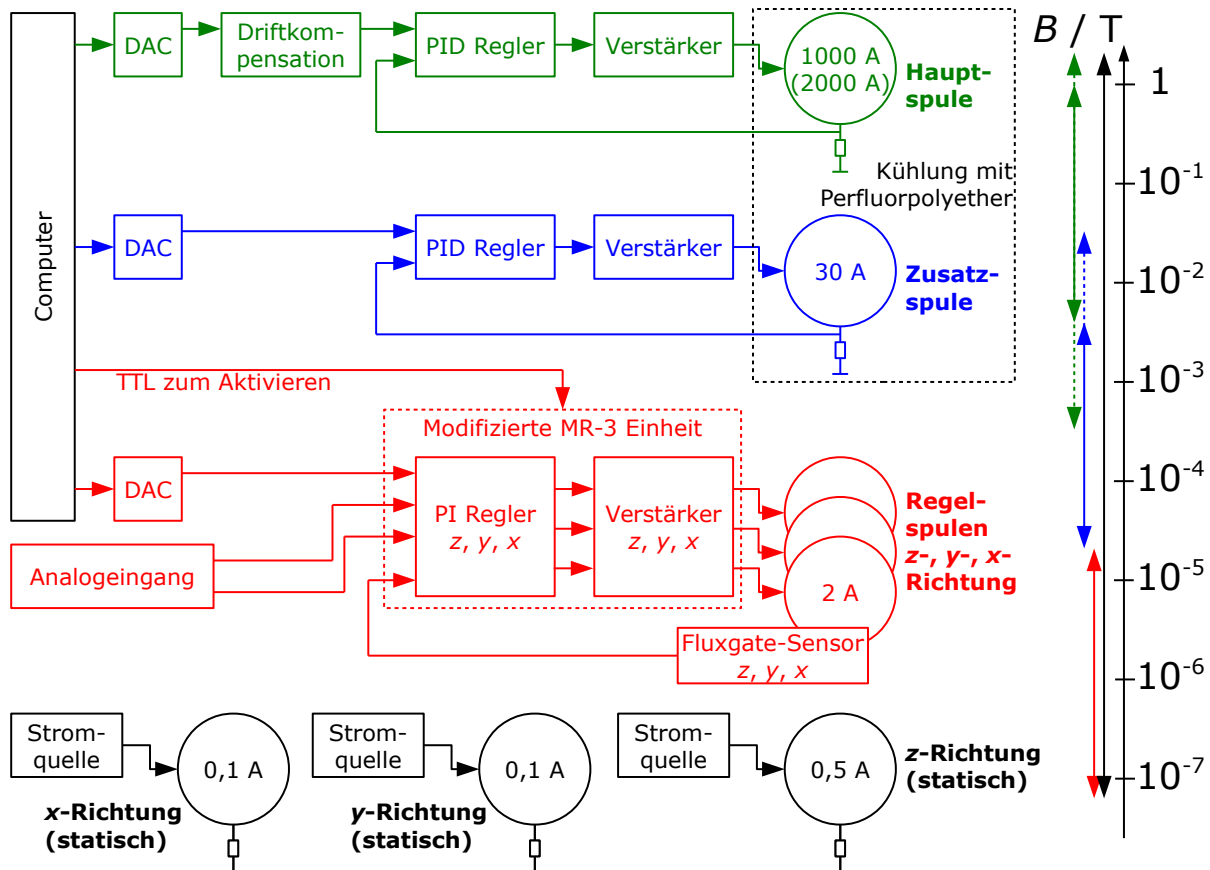
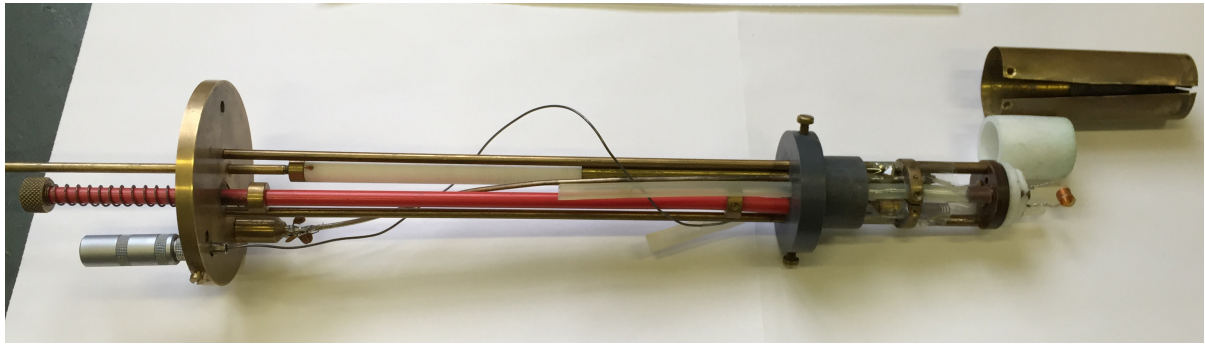


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des FC-Magneten bei Verwendung der selbst entwickelten Stromquelle, Beschreibung siehe Text.

häuses beträgt 30 mm. Betrieben werden kann die Spule mit wahlweise einer von zwei Stromquellen: Die eine ist selbst entwickelt und liefert maximal knapp 1000 A und 50 V, die andere ist von Siemens und stellt knapp 2000 A Strom und bis zu 2000 V Spannung zur Verfügung. Ein Beschreibung sowie ein Vergleich der beiden Quellen findet sich in Kap. 3.2.2.

Die Zusatzspule ist aus Kupferlackdraht mit 40 Windungen mit variablem Abstand gewickelt und sitzt ebenfalls im Kühlgehäuse. Sie ist induktiv stark an die Hauptspule gekoppelt, sodass durch Schalten der Hauptspule Spannungen induziert werden. Die höhere Spannung der Stromquelle von Siemens verursacht auch eine entsprechend höhere Induktionsspannung, welche die Stromquelle der Zusatzspule beschädigen könnte. Daher werden die Zusatzspule und alle anderen in z-Richtung orientierten Spulen nur mit der selbst entwickelten Quelle verwendet.

Die Zusatzspule erzeugt das Magnetfeld in einem Bereich von einem bis 250 kHz. Bei höheren Feldern wird sie beim Herunterschalten der Hauptspule kurz hoch geschaltet, um Unterschwingungen der Hauptspule zu kompensieren, siehe Kap. 3.2.3. Die dazugehörige, ebenfalls selbst entwickelte Stromquelle, ist unipolar und stellt eine Spannung von 20 V und einem maximalen Strom von 30 A zur Verfügung.



(a) Probenkopf



(b) Dreiachsiger Fluxgatesensor

Abbildung 9: (a) Probenkopf mit Gasdurchfluss zur Temperierung, (b) dreiachsiger Fluxgate-Sensor zur Regelung kleiner Evolutionsfelder ($\nu_{ev} \lesssim 1$ kHz).

Zur Erzeugung und Stabilisierung noch kleinerer Magnetfelder unterhalb von 1 kHz dienen die Regelspulen. Sie bestehen aus drei orthogonalen Helmholtz-Spulenpaaren mit einem Durchmesser von etwa 50 cm. Die Besonderheit ist, dass ein dreiachsiger Fluxgate-Sensor das Magnetfeld misst, welches dann durch diese Spulen auf den gewünschten Wert geregelt wird. Dadurch werden auch störende magnetische Wechselfelder kompensiert und das Magnetfeld auf den gewünschten Wert stabilisiert. Der Sensor kann nur Felder bis zu $100\mu\text{T}$ messen, deshalb wird die gesamte Regelung für größere Felder deaktiviert. Abbildung 9 (b) zeigt ein Foto des Sensors, welcher unterhalb des Probenkopfes im Magneten positioniert wird. Die Elektronik besteht aus einer modifizierten MR-3 Einheit von Stefan Mayer Instruments [56], welche den dreiachsigen Sensor, drei PI-Regler sowie drei Verstärker beinhaltet. Die Sollwerte der PI-Regler können jeweils über einen analogen Eingang plus einer in Reihe geschalteten, regelbaren, internen Spannung eingestellt werden. Es steht ein Digital-Analog-Wandler (DAC), welcher vom Messrechner angesteuert wird, für wahlweise eine der drei Feldrichtungen zur Verfügung. Die gesamte Regelung wird erst aktiv, wenn am Eingang eine Transistor-Transistor-Logik (TTL) „high“ anliegt, dies kann ebenfalls vom Messrechner gesteuert werden. Die Beschreibung NMR-Konsole befindet sich in Kap. 3.2.5.

In Abb. 10 ist der fluktuierende (AC)-Anteil der z - sowie der xy -Komponente mit den größten Störungen des im Magneten herrschenden Feldes gezeigt. Aufgenommen wurde das Magnetfeld mit dem Fluxgate-Handmessgerät Fluxmaster von Stefan Mayer Instruments [56] an dem Ort, wo normalerweise die Probe sitzt. Allerdings musste dazu

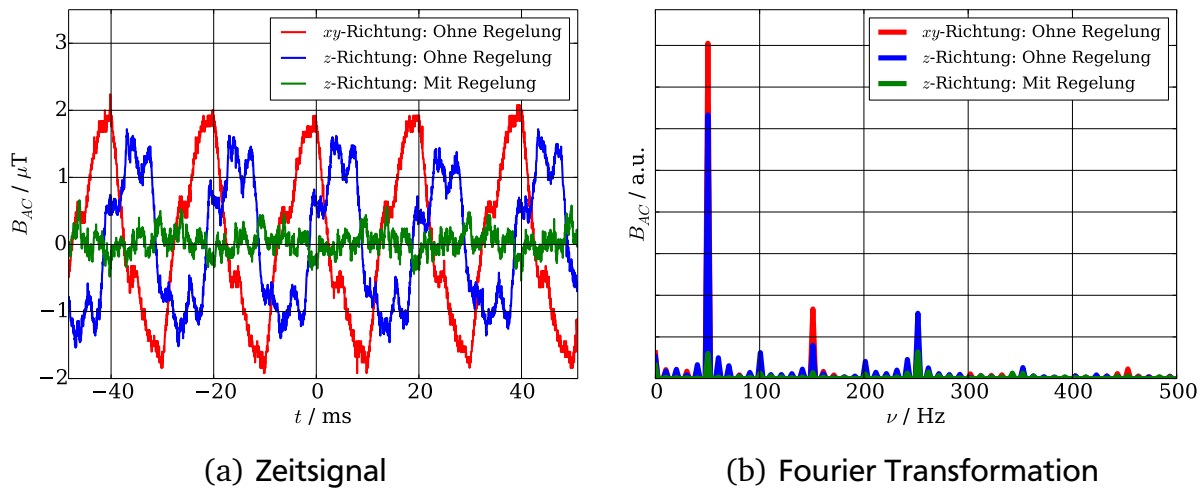


Abbildung 10: AC-Magnetfelder im FC-Magneten bei eingeschalteten Stromquellen für Haupt- und Zusatzspule.

der Probenkopf entfernt werden, sodass eine mögliche Abschirmung durch den Probenkopf nicht berücksichtigt ist. Für beide Raumrichtungen sind Oszillationen mit Amplituden von knapp $2\mu\text{T}$ zu sehen. Da es sich um einen einachsigen Sensor handelt, mussten die Messungen der verschiedenen Richtungen nacheinander durchgeführt werden, sodass die Phasenbeziehung willkürlich ist. In Abb. 10 (b) ist das Spektrum der Störungen dargestellt. Es handelt sich vorwiegend um Frequenzen von 50 Hz, 150 Hz und 250 Hz, wie sie durch das dreiphasige Wechselstromnetz entstehen. Gut zu erkennen ist, dass die Wechselfelder bei aktivierter Regelung um ein Vielfaches kleiner sind, vor allem bei der Frequenz mit der größten Amplitude von 50 Hz. Eine ausführliche Diskussion über das Erreichen kleiner Magnetfelder erfolgt in Kapitel 5.1.

Neben den Regelspulen gibt es noch drei statische Spulenpaare, welche das Erdmagnetfeld und sonstige, statische Magnetfelder kompensieren. Das Spulenpaar für die z -Richtung ist eine Helmholtz-Spule, während die Spulen für x - und y -Richtung eine Art Sattelspulen-Geometrie besitzen. Die Spulenpaare werden jeweils von einer kleinen, separaten Stromquelle gespeist und sind bei der Verwendung der selbst entwickelten Stromquelle der Hauptspule immer aktiv.

Zusätzlich gibt es noch eine in Abb. 8 nicht dargestellte Helmholtz-Spule für die z -Richtung sowie zwei Sattelspulen innerhalb des Perfluoropolyether-Kühlkreises, welche Felder in x - und y -Richtung erzeugen können. Alle diese Spulen sind variabel nutzbar und können zum Beispiel dafür eingesetzt werden, verschiedene (Hoch-) Frequenzen in x -Richtung einzustrahlen, siehe Kap. 3.3.3. Die Spulen sind vergleichsweise klein, sodass der in x -Richtung aktive Teil des Fluxgate-Sensors der MR-3 Einheit außerhalb dieser sitzt. Die Magnetfeldregelung nimmt daher die mit diesen Spulen eingestrahlten Felder kaum wahr.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen an Polymeren (Kap. 5.2.1) noch ein Vorgänger der Regelung [57] verwendet wurde, welcher bereits im Rahmen meiner Masterarbeit [58] aufgebaut und danach überarbeitet

wurde. Dieser Aufbau beinhaltet lediglich eine aktive Regelung der z -Komponente des Magnetfeldes, wobei sich durch einen späteren Umbau der selbst entwickelten Stromquelle der Hauptspule die Störungen vervielfacht haben.

3.2.2 Stromquellen für die Hauptspule

Wie bereits erwähnt, stehen zwei Stromquellen für unsere Hauptspule zur Verfügung, eine selbst entwickelte [49] und ein 3-Kanal Gradientenverstärker (Modell: Avanto SQ) aus einem Kernspintomographen der Siemens Healthcare GmbH [59].

Die selbst entwickelte Stromquelle [49] besteht im Wesentlichen aus einem Transformator, Gleichrichterdiolen, einer großen Kondensatorbank mit einer Kapazität von ca. 1 F und einer Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET)-Bank. Die Quelle stellt 50 V Spannung und dauerhaft 700 A Strom zur Verfügung, was einem Magnetfeld von etwa 800 mT entspricht. Bis zu einer Dauer von ca. 100 ms kann sie auch Ströme von knapp 1000 A liefern. Da es sich um eine unipolare Stromquelle handelt, können nur Ströme in „eine Richtung“ erzeugt werden. Die durch das Herunterschalten des Stroms erzeugte, negative Induktionsspannung ist zum Schutz der Transistoren auf -50 V begrenzt.

Durch das Anlegen einer negativen Spannung am Eingang wird die Quelle komplett abgeschaltet. In diesem Fall sind die Transistoren alle geschlossen und es fließt so gut wie kein Strom, lediglich durch kapazitive Eigenschaften der Transistoren entstehen minimale AC-Leckströme durch die Hauptspule, siehe Kap. 5.1.

Die Hauptspule dehnt sich durch thermische Erwärmung aus, was zu einer leichten Reduktion der Magnetfeldstärke führt. Kritisch ist dies im Detektionsfeld, welches dadurch um bis zu 40 kHz driftet. Die sogenannte Driftkompensation soll dies korrigieren [60]. Der Ohmsche Widerstand der Spule, welcher von der Driftkompensation über Strom und Spannung bestimmt wird, ist näherungsweise proportional zur Temperatur und damit auch ein Maß für die Ausdehnung der Spule. Die Driftkompensation passt den Sollwert, welcher vom Computer über den DAC vorgegeben wird, entsprechend an. Ist diese gut eingestellt, ist der Drift des Detektionsfeldes kleiner als die von der Temperatur unabhängigen, statistischen Schwankungen von maximal ± 3 kHz. Diese werden vermutlich durch die Detektion bei verschiedenen Phasen des Wechselstromnetzes hervorgerufen.

Bei der 3-Kanal Stromquelle von Siemens handelt es sich um drei getrennte, bipolare Stromquellen, welche über Pulse-Width-Modulation (PWM) mit 200 kHz den Strom regeln. Jeder Kanal kann jeweils Ströme von bis zu 625 A kurzzeitig und 380 A auf Dauer liefern. Soll ein Kanal keinen Strom liefern, legt man an diesem Eingang die Spannung Null an, was dazu führt, dass kleine Abweichungen und Störungen am Sollwert bzw. Rauschen zu Leckströmen führen. Dadurch ist es ohne weiteres nicht möglich, diese Stromquelle für den Einsatz von Messungen bei kleinen Magnetfeldern zu benutzen. Bei Benutzung der Siemens-Stromquelle werden die Zusatz- und Regelspulen nicht genutzt.

Schaltet man alle drei Kanäle der Stromquelle parallel, so können kurzzeitig Ströme von knapp 2000 A erzeugt werden, was eine Detektion bei über 2 T ermöglicht. Da jeder Kanal einen eigenen PID-Regler besitzt, welche sich gegenseitig beeinflussen, müssen

die Kanäle über Drosseln induktiv entkoppelt werden. Dazu befinden sich an allen drei Kanälen, sowohl an Plus, als auch an Minus, jeweils eine Drossel mit etwa $30\,\mu\text{H}$.

Durch das doppelt so hohe Detektionsfeld im Vergleich zur selbst entwickelten Stromquelle, kann die Signalstärke verdoppelt und die Totzeit halbiert werden. Ein weiterer Vorteil ist die höhere Schaltspannung, welche aus Sicherheitsgründen auf 500 V eingestellt ist. Theoretisch sollten dadurch um einen Faktor zehn kürzere Schaltzeiten erreicht werden. Allerdings lassen sich die drei Regler sehr schwer unabhängig voneinander einstellen, sodass die Schaltzeit beim Herunterschalten theoretisch zwar 0,5 ms ist, aber ein kleiner Nachlauf von 20 ms entsteht, in dem das Feld noch langsam driftet, siehe Kap. 3.2.3.

Die statistischen Feldsprünge betragen wie bei der selbst entwickelten Quelle maximal $\pm 3\,\text{kHz}$, jedoch bei einem Detektionsfeld von 85 MHz. Für diese Stromquelle steht zur Zeit noch keine Driftkompensation zur Verfügung. Daher sollte darauf geachtet werden, dass sich die Spule nicht zu stark erwärmt wenn Zeitsignale akkumuliert werden.

Der mit dieser Stromquelle messbare Frequenzbereich geht von 20 kHz bis zu 85 MHz, wobei Felder oberhalb von 30 MHz nur für kurze Zeiten von bis zu 100 ms gehalten werden können. Aufgrund des höheren Detektionsfeldes und damit stärkeren Signals bietet sich der Einsatz insbesondere für Messungen an Kernen mit kleinem γ an. Ein weiterer Vorteil des höheren Detektionsfeldes ist die kürzere Totzeit, für Messungen an Proben mit großer spektraler Breite (kurzem T_2) bietet sich deshalb die Verwendung dieser Stromquelle an. Die geringere Schaltzeit ist bei Proben mit kurzer Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ein weiterer Vorteil dieser Quelle.

Neben dem zu kleinen Magnetfeldern hin begrenzten Messbereich scheint die Stromregelung auf der Basis der PWM einen weiteren Nachteil zu haben. Zum Vergleich der beiden Stromquellen sind in Abb. 11 Quermessungen an der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid ($[\text{bmim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$) bei Raumtemperatur von Verena Fella [61] dargestellt, dabei wurde bei konstanter Evolutionszeit von 20 ms das Evolutionsfeld variiert. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit dieser Flüssigkeit beträgt etwa 200 ms [61].

Bei Benutzung der Stromquelle von Siemens sind mehrere Dips unter anderem bei etwa 200 kHz zu erkennen, die bei der Messung mit der selbst entwickelten Stromquelle nicht vorhanden sind. Bei Messungen an anderen Flüssigkeiten mit der Stromquelle von Siemens sind solche Effekte nicht zu sehen, daher liegt der Verdacht nahe, dass es sich um eine elektrische Wechselwirkung mit den Ionen handelt.

Durch die PWM-Regelung mit 200 kHz gibt es Spannungsschwankungen an der Spule mit dieser Frequenz, welche aber durch die Induktivität der Spule nicht zu Stromschwankungen führen. Kapazitäten zwischen den Windungen der Spule erzeugen ein elektrisches Wechselfeld am Ort der Probe. Stellt man sich durch das Wechselfeld eine mit dieser Frequenz angeregte Bewegung der Ionen vor, so hat diese einen Einfluss auf die Relaxation der Kernspins.

Durch die homonukleare Relaxationstheorie, $T_1^{-1}(\omega) \propto J(\omega) + 4J(2\omega)$, lassen sich bei einer Bewegungsfrequenz der Ionen von 200 kHz zwei Dips in der Spin-Gitter-Relaxationsdispersion bei 200 kHz und 100 kHz erklären. Durch den Vorfaktor vier vor dem Term $4J(2\omega)$ sollte in diesem Fall der Dip bei 100 kHz stärker ausgeprägt sein. Für

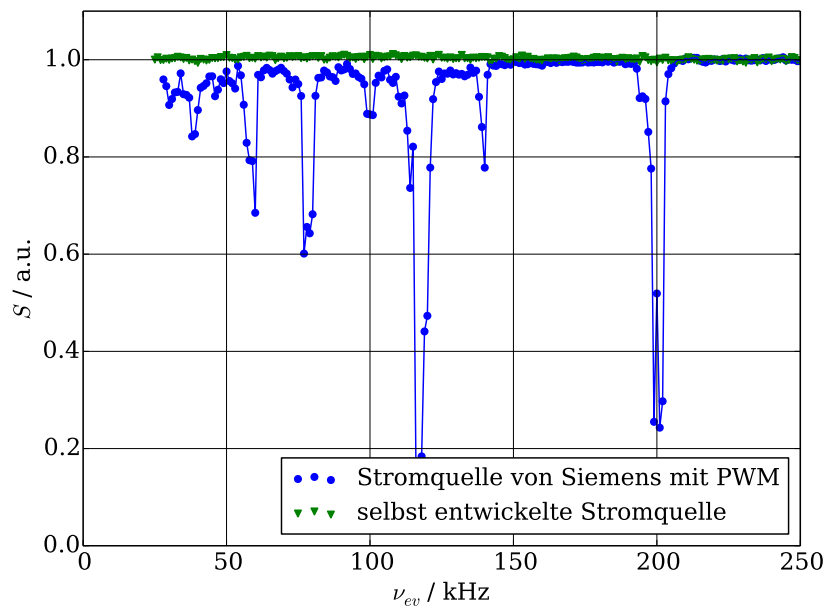


Abbildung 11: Quermessungen an der ionischen Flüssigkeit $[\text{bmim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ bei Raumtemperatur zum Vergleich der beiden Stromquellen, vgl. [61].

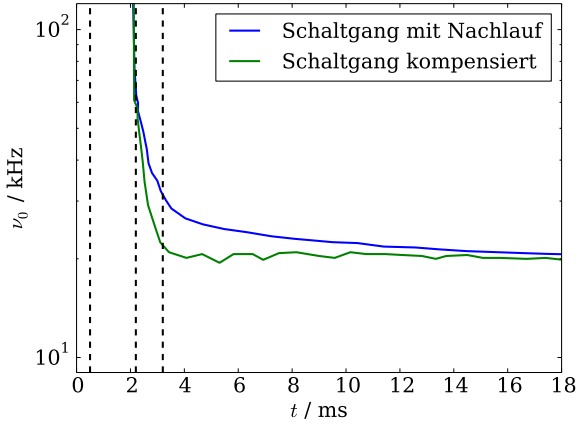
eine genaue Untersuchung muss aber auch die Wechselwirkung zwischen Fluor und Protonen berücksichtigt werden, wobei nicht klar ist, mit welchen anderen Frequenzen die Stromquelle noch arbeitet.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine gezielte elektrische Anregung von Ionen in Kombination mit der FC NMR ein neues Forschungsgebiet eröffnet.

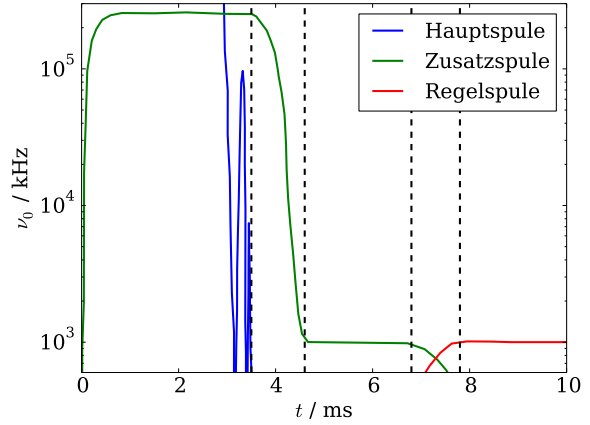
3.2.3 Timing und Schaltzeiten der Spulen

Bei der Messung von magnetfeldabhängigen Relaxationszeiten sind präzise Schaltgänge in der FC NMR extrem wichtig. Es muss sichergestellt sein, dass das Evolutionsfeld erreicht und stabil ist, bevor man beginnt, die Evolutionszeit zu variieren bzw. $t_{ev} = 0$ setzt. Daher ist es wichtig, die Schaltgänge mit einem Hallsensor genau zu analysieren und diese regelmäßig zu überprüfen. Eine schematische Darstellung der Schaltgänge beim Herunterschalten ist in Abb. 12 gezeigt, die dazugehörigen Schaltzeiten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Bei der Benutzung der Siemens-Stromquelle für die Hauptspule werden keine weiteren Spulen verwendet, trotzdem ist der Schaltgang nicht trivial. Durch den im letzten Kapitel bereits erwähnten Nachlauf beim Herunterschalten, welcher vermutlich auf eine Restkopplung der drei separaten PID-Regler zurückzuführen ist, wird der Sollwert per Software entsprechend angepasst. Der Schaltgang beim Herunterschalten setzt sich aus drei Intervallen zusammen [62]: Per Software wird eine Rampe von 0,5 ms auf ein entsprechend niedrigeres Evolutionsfeld vorgegeben, danach wird noch 0,7 ms gewartet, bis das Feld die richtige Größenordnung erreicht hat (bei Verwendung des Kryostaten beträgt diese Zeit durch induzierte Wirbelströme 1,7 ms). Im Anschluss wird das Evolutionsfeld innerhalb von 20 ms schrittweise angepasst, wobei nach 1 ms das Feld stabil ist.



(a) Siemens-Stromquelle mit Kryostat



(b) Selbst entwickelte Stromquelle

Abbildung 12: Schematische Darstellung der Schaltgänge beim Herunterschalten, gestrichelte Linien entsprechen den Zeiten aus Tab. 1, Beschreibung siehe Text.

	t_{rmp}^{dwn}/ms	t^{dwn}/ms	t_{rmp}^{up}/ms	t^{up}/ms	Feldbereich
Siemens +Kryostat	0,5	0,7 + 1	1,4	7	$25\text{ kHz} < \nu_{ev}$
	0,5	1,7 + 1	1,4	7	$25\text{ kHz} < \nu_{ev}$
HS	—	3,5 (2,5)	—	15 (9)	$250\text{ kHz} < \nu_{ev}$
HS + ZS	—	3,5 + 1,1 (2,5 + 0,5)	—	15 (9)	$1\text{ kHz} < \nu_{ev}$
HS + ZS + RS	—	3,5 + 1,1 + 2,2 + 1	—	15	$\nu_{ev} \leq 1\text{ kHz}$

Tabelle 1: Schaltzeiten des Magneten (Stand: Januar 2016) in Abhängigkeit der verwendeten Stromquelle und des Evolutionsfeldes. t_{rmp}^{dwn} und t_{rmp}^{up} : Länge der per Software vorgegebenen Rampe zum Herunter- bzw. Hochschalten. t^{dwn} , t^{up} : Dauer bis das Feld beim Herunter bzw. Hochschalten stabil ist. In Klammern: Kürzeste, bisher erreichte Schaltzeit.

Der gesamte Schaltgang dauert also 2,2 ms, bzw. 3,2 ms bei Verwendung des Kryostaten. Das Hochschalten auf zwei Tesla wird mit einer Rampe der Länge 1,4 ms vorgegeben, es dauert zusätzlich noch 7 ms, bis das Feld stabil ist.

Bei Verwendung der selbst entwickelten Stromquelle im Zusammenspiel mit den anderen Spulen werden keine Rampen per Software vorgegeben. Es existieren analoge Anstiegsflankenbegrenzer für die Haupt- und Zusatzspule, welche zusammen mit den PID-Reglern eingestellt werden. Bei Evolutionsfeldern $\nu_{ev} > 1,5 \text{ MHz}$ ist nur die Hauptspule aktiv und der Schaltgang nach unten dauert zur Zeit 3,5 ms. Bei tieferen Feldern $250 \text{ kHz} < \nu_{ev} \leq 1,5 \text{ MHz}$ wird die Zusatzspule auf 250 kHz geschaltet und die Hauptspule produziert entsprechend weniger Feld, damit durch Unterschwingungen beim Herunterschalten der Hauptspule das Magnetfeld nicht gegen Null geht. Da das Hochschalten der Zusatzspule viel schneller als das Herunterschalten der Hauptspule ist, ändert sich die Schaltzeit dadurch nicht und bleibt bei 3,5 ms.

In dem Feldbereich $1 \text{ kHz} < \nu_{ev} \leq 250 \text{ kHz}$ wird die Zusatzspule auch auf 250 kHz hoch geschaltet und dann erst auf das Evolutionsfeld herunter geschaltet, dies dauert weitere 1,1 ms. Bei Verwendung der Regelspulen $\nu_{ev} \leq 1 \text{ kHz}$ muss danach zusätzliche 2,2 ms gewartet werden, bis der Sensor nach Übersteuerung verlässliche Werte liefert und dann noch 1 ms bis die Regelung das Feld stabilisiert hat.

Das Hochschalten dauert zur Zeit insgesamt 15 ms bis der Strom so stabil ist, dass das NMR-Signal gemessen werden kann. Alle zuvor genannten Zeiten beziehen sich auf den Stand von Januar 2016, welcher nach diversen Reparaturen nicht optimal ist. In Tab. 1 sind alle Zeiten zusammengefasst, ebenfalls enthalten sind die bisher kürzesten erreichten Zeiten. An dieser Stelle besteht noch Potential zur Optimierung.

3.2.4 Probenköpfe

Insgesamt stehen momentan drei Probenköpfe für das FC-Relaxometer zur Verfügung, alle drei Probenköpfe sind selbst entwickelt und die Schwingkreise sind gleich aufgebaut. Sie bestehen aus einer in Reihe geschalteten B_1 -Spule und einem einstellbaren Zylinderkondensator mit verschiebbarem Dielektrikum sowie eine parallel geschaltete, einstellbare Matchingspule zur Impedanzanpassung. Durch einen Austausch der B_1 -Spule und/oder einem zusätzlichen Kondensator lassen sich die Probenköpfe auf die Resonanzfrequenz verschiedener Kerne wie ^2H , ^7Li oder ^{13}C anpassen.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Daten wurden mit dem während meiner Masterarbeit [58] aufgebauten Probenkopf gemessenen. Dieser wurde im Laufe der Arbeit leicht verändert und deckt einen Temperaturbereich von $150 \text{ K} \lesssim T \lesssim 400 \text{ K}$ ab. Ein Bild dieses Probenkopfes ist in Abb. 9 (a) zu finden. Der Gasdurchfluss wurde so realisiert, dass von oben bereits temperiertes Gas in den Probenraum strömt, sich dort verwirbelt und zu einem nach oben geführten Ausgang entweicht. Als Gas kann Druckluft für Messungen oberhalb von Raumtemperatur verwendet werden, bei tieferen Temperaturen wird kaltes Stickstoffgas verwendet.

Die Gaszuleitung des Probenkopfes wird mit einem möglichst kurzen und gut isolierten Silikonschlauch an die mit einem PID-Regler gesteuerte Heizung angeschlossen, sodass das temperierte Gas einen möglichst kurzen Weg zurücklegt. Die Heizung besteht aus einem Glasdewar, in dem sich ein vom Gas umströmter, bifilar gewickelter

Heizdraht befindet. Als Temperatursensor wird ein Thermoelement verwendet, welches sich im Probenkopf befindet. Da dieses leicht magnetisch ist, sitzt es mehrere Zentimeter oberhalb der Probe noch in der Zuleitung.

Die Kalibrierung der Temperatur wird mit einem Pt100 Messwiderstand durchgeführt. Dieser wird dazu in ein NMR-Röhrchen mit Zement geklebt und dann in der B_1 -Spule platziert, wobei die erforderlichen Zuleitungen zur Vierpunktmessung aus sehr dünnem Kupferlackdraht gefertigt sind und durch den Ausgang der Abluft nach außen geführt werden. Um den Einfluss des Gasdruckes sowie der Position des Temperatursensors auf die tatsächliche Proben temperatur zu minimieren, wird Druck und Position des Sensors konstant gehalten. Dadurch lässt sich die Temperatur auf $\pm 0,1$ K stabilisieren und eine absolute Genauigkeit von etwa ± 1 K erreichen.

Die maximale Länge der Probe beträgt 22 mm. Der dreiachsige Fluxgate-Sensor wird unterhalb des Probenkopfes mit der Zuleitung nach unten im Magneten fixiert, sodass der Probenkopf von oben in den Magneten gesteckt werden kann, ohne den Sensor zu entfernen.

Für höhere Temperaturen bis ca 1400 K steht ein Hochtemperaturprobenkopf mit Mikroopen [63] zur Verfügung. Aufgrund der dickeren Isolierung beträgt die maximale Länge der Probe 17 mm.

Für Temperaturen bis hinunter zu etwa 4 K kann ein spezieller Kryostat der Firma CryoVac GmbH [64] mit Stickstoff oder Helium betrieben werden. Allerdings zeigt dieser leichte Wirbelströme [62], die durch das Schalten des Magnetfeldes erzeugt werden. Nach dem Einbau sollte der Schaltgang des Magnetfeldes mit einem Hallsensor im Kryostaten überprüft werden, wenn Messungen bei Evolutionsfeldern $\nu_{ev} < 100$ kHz durchgeführt werden sollen. Der Innendurchmesser des Kryostaten beschränkt die maximale Probelänge auf 17 mm.

Das Erzeugen und Erreichen extrem kleiner Magnetfelder wurde weder mit dem Hochtemperaturprobenkopf noch mit dem Kryostaten getestet. Im Kryostaten ist es aber vermutlich nicht ohne weiteres möglich, da dieser zu lang ist, sodass kein Platz für den Sensor der Magnetfeldregelung bleibt. Zusätzlich enthält er viel störendes Metall. Mit dem Hochtemperaturprobenkopf sollte es generell möglich sein, jedoch müsste bei hohen Temperaturen eine zusätzliche Isolierung zwischen Probenkopf und Sensor eingebracht bzw. der Sensor gekühlt werden.

3.2.5 Field-Cycling-Konsole

Die Konsole des FC-Relaxometers basiert auf der in Darmstadt entwickelten Software Darmstadt MAgnetic Resonance Instrument Software (DAMARIS) [65, 66], welche sowohl die DACs des Magneten als auch die Hochfrequenztechnik steuert. Über eine einzige Pulsarte (PulseBlaster24 der Firma SpinCore Technologies, Inc. [67]) werden DACs, Frequenzgenerator, HF-Verstärker und die Analog-Digital-Wandler (ADC)-Karte (MI-4000 der Firma Spectrum Systementwicklung Microelectronic GmbH [68]) von DAMARIS angesteuert, sodass die Experimente in Echtzeit laufen. Mehr Informationen finden sich auf der DAMARIS-Homepage [69].

Der Empfänger ist ein klassischer analoger Eigenbau, bei dem das NMR-Signal phasensensitiv ohne Zwischenfrequenzen herunter gemischt wird. Die Temperatur wird von

einem Eurotherm 2216e (der Firma Schneider Electric Systems Germany GmbH [70]) geregelt, welcher über eine RS-232 ebenfalls mit DAMARIS kommuniziert. Dadurch kann die Temperatur des Sensors im Probenkopf während einer Messreihe in regelmäßigen Abständen ausgelesen und gespeichert werden.

3.3 Kalibrierung kleiner Magnetfelder mit Field-Cycling NMR

Zur Kalibrierung des Field-Cycling-Magneten wird für Magnetfelder $\gtrsim 100\mu\text{T}$ ein Hall-Sensor (Teslameter FM210 mit longitudinaler Sonde der Firma Projektelektronik) zusammen mit der Larmor-Frequenz des NMR-Signals im Detektionsfeld benutzt. Bei kleineren Feldern wird ein Handmessgerät mit Fluxgate-Sensor (Fluxmaster von der Firma Stefan Mayer Instruments [56]) verwendet. Diese Sensoren werden bei ausgebautem Probenkopf möglichst genau am späteren Ort der Probe platziert.

Wie schon in meiner Masterarbeit [58] gezeigt, schwankt das Magnetfeld auch über größere Zeiträume von mehreren Stunden bzw. Tagen im Bereich von wenigen Mikrottesla. Daher muss das Feld vor und am besten auch nach jeder Messung in kleinen Magnetfeldern kalibriert werden.

Bei extrem kleinen Magnetfeldern, unterhalb weniger zehn Mikrottesla, ist eine Kalibrierung mit Hilfe von handelsüblichen Sensoren nicht mehr möglich. Durch leicht magnetische Teile im Probenkopf sowie im Labor vorhandene Streufelder ist das Magnetfeld am Ort der Probe im Probenkopf und am Ort des Sensors während der Kalibrierung leicht unterschiedlich. Eine Kalibrierung mit NMR ist in diesem Fall nötig, wobei die direkte Messung von NMR-Signalen in derart kleinen Magnetfeldern sehr schwierig und nur mit Hilfe aufwändiger Technik wie Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) möglich ist [71, 72]. In den folgenden Unterkapiteln werden Möglichkeiten zur direkten Kalibrierung mit FC NMR beschrieben.

3.3.1 Kalibrierung mittels Larmor-Präzession im schräg stehenden Evolutionsfeld

Kleine Magnetfelder mit Larmor-Frequenzen von einem Hertz bis wenigen tausend Hertz können in der FC NMR sehr gut mit Hilfe von Larmor-Präzessionen um ein schräg stehendes Evolutionsfeld $\vec{B}_{ev} \nparallel \vec{B}_{pol}$ kalibriert werden [57]. Dazu wird ein Field-Cycle mit Vorpolarisation genutzt, welcher während der Evolutionszeit ein statisches Magnetfeld in Querrichtung $B_{ev,\perp}$ benötigt. Dieses sollte in derselben Größenordnung wie das in z -Richtung orientierte Evolutionsfeld $B_{ev,z}$ liegen. Da dieses Feld sehr klein gegenüber B_{pol} und B_{det} ist, kann es ohne zu stören auch während der Polarisation und Detektion vorhanden sein.

Die nach der Polarisation in z -Richtung zeigende Magnetisierung \vec{M} präzediert dann während der Evolutionszeit um das schräg stehende Evolutionsfeld \vec{B}_{ev} mit der Frequenz ω_{ev} . Durch Variation der Evolutionszeit t_{ev} kann die z -Komponente von \vec{M} zu verschiedenen Zeiten abgetastet werden und so aus der Frequenz der Schwingung die Evolutionsfeldstärke berechnet werden, siehe Abb. 13. Wie bei einem FID findet auch hier eine Dephasierung der Spins aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten sowie Spin-Spin-Relaxation statt, sodass die Schwingung mit der Zeitkonstante T_{2ev}^* gedämpft wird. Ist $T_{2ev}^* \ll T_1$, so läuft die Schwingung mit der Amplitude S_0^* auf ein Plateau S_0' , welches dann später über Spin-Gitter-Relaxation zerfällt, siehe Kap. 3.3.2.

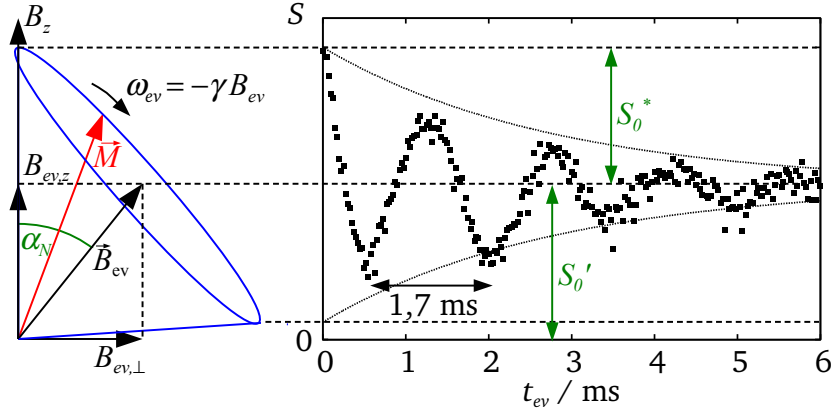


Abbildung 13: Kalibrierung des schräg stehenden Evolutionsfeldes mit Larmor-Präzession. Links: Verhalten der Magnetisierung \vec{M} wenn $\vec{B}_{ev} \nparallel \vec{B}_z$. Rechts: Gemessene Signalstärke ($S \propto M_z$) einer wässrigen CuSO_4 Lösung ($T_1 = 0,27\text{ s}$ bei 30 MHz und 293 K) in einem Evolutionsfeld mit den Komponenten $B_{ev,\perp} \approx 9,5\mu\text{T}$ und $B_{ev,z} \approx 10,5\mu\text{T}$, vgl. [57].

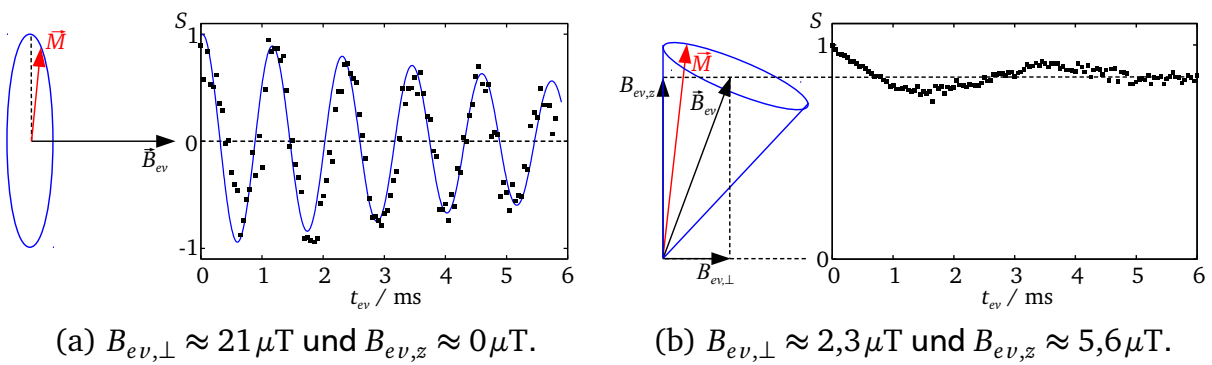


Abbildung 14: Messdaten einer schwachen, wässrigen CuSO_4 Lösung ($T_1 = 0,27\text{ s}$ bei 30 MHz und 293 K) in schräg stehenden Evolutionsfeldern, vgl. [57].

Beschrieben werden kann die Präzession für Zeiten $t_{ev} \ll T_1$ mit folgender einfachen Gleichung:

$$S(t_{ev}) = S_0^* \cos(\omega_{ev} t_{ev} + \varphi_N) \exp\left(-\frac{t_{ev}}{T_{2ev}^*}\right) + S_0'. \quad (3.1)$$

Theoretisch ist der Schaltgang von \vec{B}_{pol} zu \vec{B}_{ev} nicht-adiabatisch, in der Praxis ist diese Bedingung aber nicht immer erfüllt. Die Magnetisierung \vec{M} kann schon vor Ende der Schaltzeit beginnen, zu präzedieren und zu dephasieren. Dieser Effekt wird in der Formel durch die Phase φ_N beschrieben, bei unendlich schnellem Schaltgang ist die Phase $\varphi_N = 0$.

Aus dem Verhältnis von Amplitude S_0^* zur Plateauhöhe S_0' der Schwingung kann auch der Winkel α_N zwischen Polarisations- und Evolutionsfeld bestimmt werden:

$$\tan^2(\alpha_N) = \frac{S_0^*}{S_0'}. \quad (3.2)$$

Daraus lassen sich die Komponenten des Evolutionsfeldes $B_{ev,\perp}$ und $B_{ev,z}$ ermitteln. Beispiele dafür finden sich in den Abb. 13 und 14. Als Probe wurde eine schwache, wässrige Kupfersulfatlösung ($\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$) bei Raumtemperatur verwendet, welche ein $T_1 = 0,27 \text{ s}$ bei 30 MHz besitzt.

3.3.2 Simultane Messung von Magnetfeldstärke und Spin-Gitter-Relaxationszeit

Wie im vorherigen Kapitel 3.3.1 bereits angedeutet, lässt sich mit Hilfe von Larmor-Präzessionen das (schräg stehende) Evolutionsfeld sowie die Spin-Gitter-Relaxationszeit in ein und derselben Messung bestimmen [73, 74]. Dazu wird nach Erreichen des Plateaus der Präzession im schräg stehenden Evolutionsfeld zu längeren Evolutionszeiten hin weiter gemessen, bis das Plateau durch Spin-Gitter-Relaxation zerfällt. Es bietet sich an, während der Larmor-Präzession die Evolutionszeiten in linearen Zeitschritten zu variieren und dann für die Relaxation auf logarithmische Zeitintervalle zu wechseln.

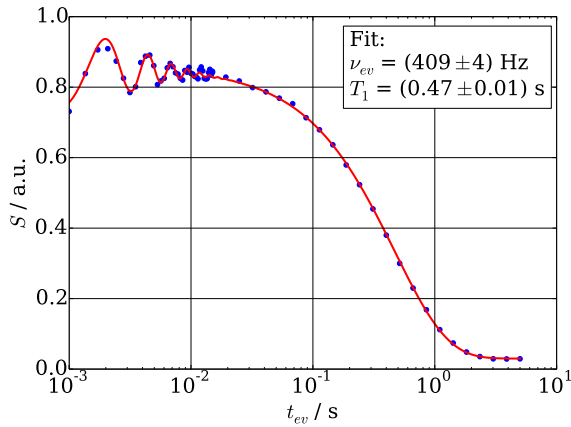
Beschreiben lässt sich die Signalstärke durch Gl. (3.1), welche um den Zerfall durch Spin-Gitter-Relaxation ergänzt werden muss. Bei exponentieller Relaxation entsteht folgende Gleichung:

$$S_0(t_{ev}) = \left[S_0^* \cos(\omega_{ev} t_{ev} + \varphi_N) \exp\left(-\frac{t_{ev}}{T_{2ev}^*}\right) + S_0' \right] \exp\left(-\frac{t_{ev}}{T_1}\right) + c_N. \quad (3.3)$$

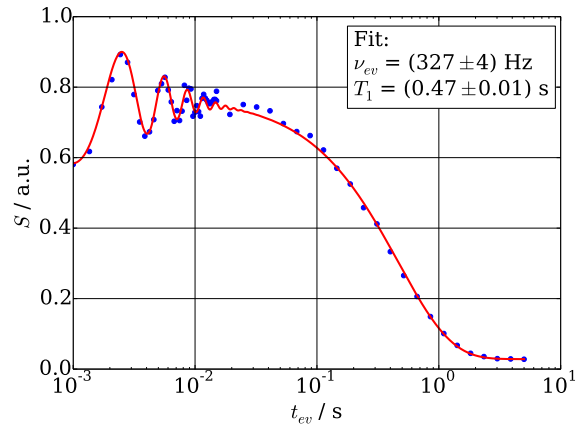
Der Offset c_N beschreibt die Magnetisierung, die sich beim Hochschalten wieder aufbaut.

In Abb. 15 sind Beispiele einer Messung an flüssigem Toluol bei 183 K gezeigt, der Schmelzpunkt liegt bei $T_M = 178 \text{ K}$. Wie bei niedrigviskosen Flüssigkeiten erwartet, ist die Spin-Gitter-Relaxationsrate konstant mit $T_1 \approx 0,5 \text{ s}$.

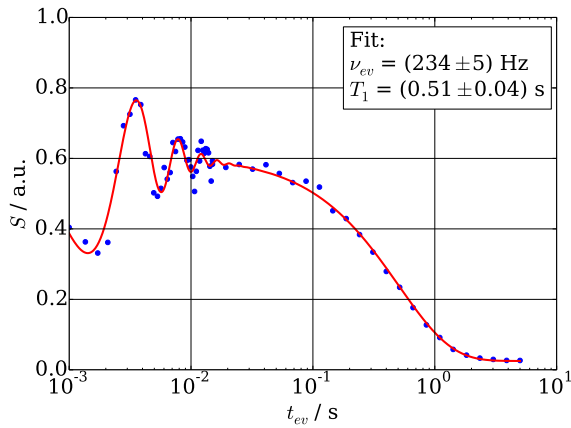
Abbildung 16 zeigt eine exemplarische Messung von Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 441 kg mol^{-1} bei 393 K. In diesem Fall ist die Präzession und die



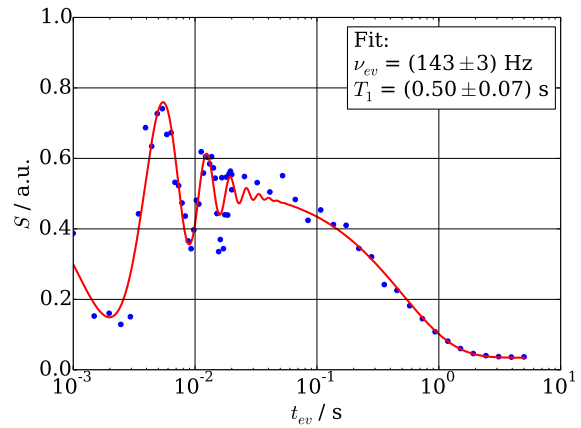
(a) $B_{ev} \approx 9,6 \mu\text{T}$ und $\alpha_N \approx 23^\circ$



(b) $B_{ev} \approx 7,7 \mu\text{T}$ und $\alpha_N \approx 29^\circ$



(c) $B_{ev} \approx 5,5 \mu\text{T}$ und $\alpha_N \approx 39^\circ$



(d) $B_{ev} \approx 3,4 \mu\text{T}$ und $\alpha_N \approx 44^\circ$

Abbildung 15: Simultane Messung des (schräg stehenden) Evolutionsfeldes und der Spin-Gitter-Relaxationszeit von Toluol bei 183 K, vgl. [73].

Relaxation zeitlich nicht mehr getrennt. Eine Larmor-Periode beträgt hier $\nu_{ev}^{-1} = 3 \text{ ms}$ und die Relaxationszeit liegt bei $T_1 = 5 \text{ ms}$. Simultanmessungen bei signifikant kleineren Frequenzen sind an dieser Probe nicht mehr möglich, da die Periode länger und T_1 kürzer wird. Die Relaxationsdispersion samt Analyse ist in [32] zu finden.

Diese Methode funktioniert also nur gut, solange eine Larmor-Periode kürzer als T_1 ist, was aber auch zur weiteren Analyse der Relaxationsraten auf Grund des Redfield-Limits $\nu_{ev}^{-1} \ll T_1$ nötig ist. Es ist also nicht nur eine experimentelle Grenze, sondern auch eine theoretische.

3.3.3 Kalibrierung mit Continuous Wave Einstrahlung

Eine weitere, sehr schnelle Möglichkeit, das Magnetfeld in der FC NMR zu kalibrieren, ist eine Quermessung unter Einstrahlung von magnetischen Wechselfeldern in transversaler Richtung. Meines Wissens wurde diese bisher noch nie verwendet oder veröffentlicht. Dabei wird über eine weitere Spule ein mit verschiedenen Frequenzen im Bereich

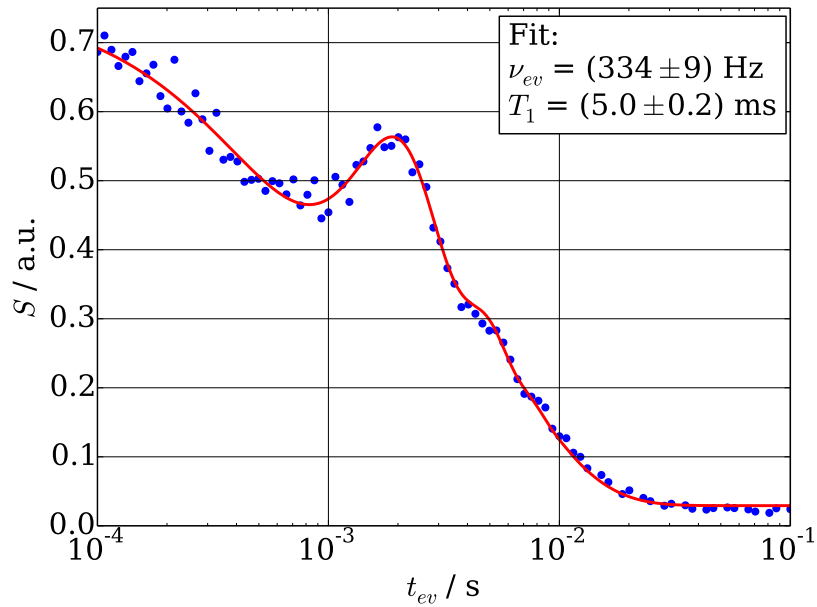


Abbildung 16: Simultane Messung des (schräg stehenden) Evolutionsfeldes und der Spin-Gitter-Relaxationszeit von Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 441 kg mol^{-1} bei 393 K: $B_{ev} \approx 7,8 \mu\text{T}$ und $\alpha_N \approx 32^\circ$, vgl. [73].

von einigen hundert Hertz oszillierendes Magnetfeld im Continuous Wave (CW)-Modus eingestrahlt. Die Amplituden liegen dabei im Bereich weniger Mikrottesla, daher stören sie im Polarisations- und Detektionsfeld nicht. Auch das Evolutionsfeld wird, je nach Stärke, nur schwach beeinflusst, außer wenn die Larmor-Frequenz mit einer der eingestrahlten Frequenzen übereinstimmt. In diesem Fall werden, wie bei der CW NMR oder einem HF-Puls im Detektionsfeld, Übergänge im Spinsystem erzeugt.

In einer Quermessung, einem FC NMR Experiment, in dem bei konstanter Evolutionszeit das Evolutionsfeld variiert wird, lassen sich nun Einbrüche der Signalamplitude (Dips) bei den eingestrahlten Frequenzen erkennen. In Abb. 17 ist eine Quermessung an Tetradekan bei Raumtemperatur mit einer Evolutionszeit von $t_{ev} = 20 \text{ ms}$ und drei eingestrahlten Frequenzen von 225, 475 und 725 Hz mit einer Amplitude von jeweils etwa $5 \mu\text{T}$ gezeigt. Anhand der Position der Dips lassen sich auch kleine Magnetfelder zuverlässig am Ort der Probe kalibrieren.

Die Voraussetzungen dafür sind ähnlich zu der HF-Einstrahlung im Detektionsfeld, die Amplitude der Einstrahlung sollte kleiner als die Evolutionsfeldstärke sein: $B_{cw} < B_{ev}$. Um bei dieser Bedingung einen messbaren Effekt zu erzielen, muss die Evolutionszeit $t_{ev} \gtrsim \nu_{cw}^{-1}$ sein. Damit dann die Signalstärke durch Relaxation der Magnetisierung nicht zu klein wird, muss $T_1 \gtrsim t_{ev}$ sein. Durch diese Voraussetzungen ist es leider nicht immer möglich, die Kalibrierung direkt mit den zu messenden Proben durchzuführen. Wird eine andere Probe genutzt, sollte darauf geachtet werden, dass der Probenkopf wieder exakt an derselben Position und im selben Winkel eingebaut wird.

Sowohl mit als auch ohne CW-Einstrahlung nimmt die Signalamplitude zu kleinen Magnetfeldern hin ab. Das kann neben der Spin-Gitter-Relaxationsdispersion auch von

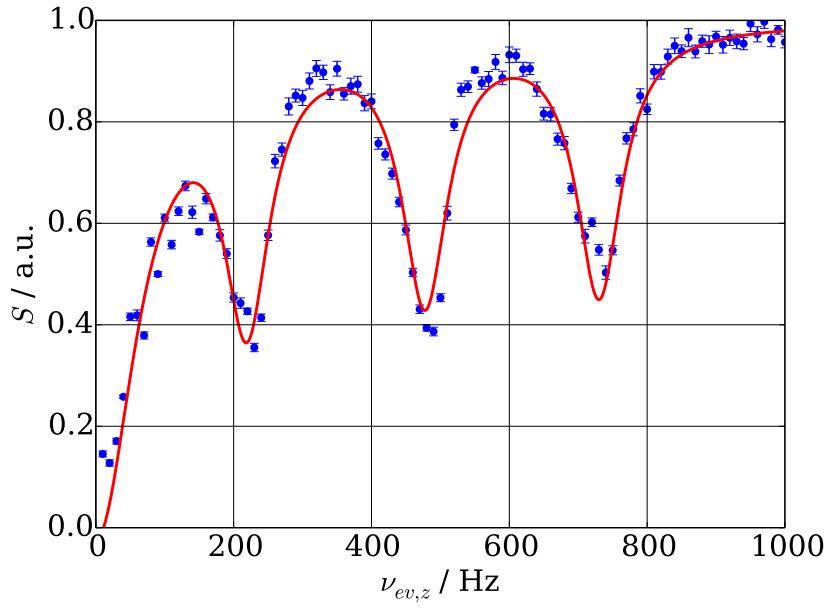


Abbildung 17: Blau: Daten einer Quermessung ($t_{ev} = 20$ ms) an Tetradekan bei Raumtemperatur unter Einstrahlung von 225, 475 und 725 Hz in transversaler Richtung mit jeweils einer Amplitude von ca. $5 \mu\text{T}$. Rot: Fit von Gl. (3.5). Die gefitteten Positionen sind 219, 478 und 730 Hz mit einem Querfeld von $\nu_{ev,\perp} = 71$ Hz.

vorhandenen (statischen) Magnetfeldern in transversaler Richtung abhängen. In diesem Fall präzediert die Magnetisierung um das statische, schräg stehende Evolutionsfeld. Ist die Evolutionszeit lang genug, so ist das Plateau der Präzession (siehe Kap. 3.3.1) erreicht und die gemessene Signalamplitude ist entsprechend kleiner. Aus einer geometrischen Überlegung unter Vernachlässigung von Relaxation kann folgende Gleichung für die Querfeldabhängigkeit der Signalamplitude $S(B_{ev,\perp})$ hergeleitet werden:

$$S(B_{ev,\perp}) = S_0 \frac{B_{ev,z}^2}{B_{ev,z}^2 + B_{ev,\perp}^2}. \quad (3.4)$$

Dabei ist $B_{ev,z}$ das per Software eingestellte Evolutionsfeld in z -Richtung. Unter Einstrahlung verschiedener Frequenzen ν_n mit gleicher Amplitude \tilde{S} , kann diese Formel noch um Lorentz-förmige Absorptionsdips gleicher Breite ν_B ergänzt werden:

$$S(B_{ev,\perp}) = S_0 \frac{B_{ev,z}^2}{B_{ev,z}^2 + B_{ev,\perp}^2} - \tilde{S} \sum_n \frac{\nu_B}{\nu_B^2 + (\nu_{ev} - \nu_n)^2}. \quad (3.5)$$

Für einen Fit können die Gleichungen (3.4) und (3.5) noch mit einem Offset versehen werden: $B_{ev,z} = B'_{ev,z} - B_{offset}$. Diese Methode bietet ebenfalls die Möglichkeit, die Stärke des statischen, transversalen Evolutionsfeldes $B_{ev,\perp}$ zu bestimmen.

3.4 Datenaufnahme in der Field-Cycling NMR

Anders als bei herkömmlichen NMR-Magneten, welche supraleitende Spulen besitzen, fluktuiert das Detektionsfeld in unserem FC-Magneten leicht. Diese Fluktuationen liegen im Bereich von maximal ± 3 kHz bei beiden Stromquellen ($\nu_{det} \approx 42$ MHz bzw. 84 MHz). Die Totzeit bei 42 MHz liegt typischerweise bei etwa $12 \mu s$, was zu einer maximalen Phasenfluktuation des FIDs von etwa 25° führt. Daraus entstehen hauptsächlich drei Probleme: (i) Das Akkumulieren von FIDs, um das Signal to Noise Ratio (SNR) zu verbessern, ist nur bedingt möglich, (ii) die Bestimmung der Signalamplitude kann nicht nur aus einem Kanal geschehen und (iii) Echoexperimente sind nur eingeschränkt möglich, siehe Kap. 3.5.

Beim Akkumulieren, Problem (i), sieht man eine deutliche Verkürzung des akkumulierten FIDs, welche durch die Frequenzsprünge von Schuss zu Schuss hervorgerufen wird [52]. Ebenso ist auch eine verringerte Anfangsamplitude zu messen, die durch die Totzeit bedingten Phasensprünge entsteht. Bei kleinen Signalen, also vielen Akkumulationen, hilft hier die Statistik um verlässliche, akkumulierte FIDs zu messen. Aber durch die Verringerung der Amplitude ist das Akkumulieren nicht mehr so effektiv, um das SNR zu verbessern.

Problem (ii) wird durch eine geschickte Behandlung des FIDs eingedämmt. Der einfachste Weg wäre die Bildung der Magnitude $F'_{mag}(t)$ aus dem Realteil $F_x(t)$ und Imaginärteil $F_y(t)$ des FID:

$$F'_{mag}(t) = \sqrt{F_x^2(t) + F_y^2(t)} = \sqrt{F^2(t) \cos^2(\omega_0 t) + F^2(t) \sin^2(\omega_0 t)} = F(t). \quad (3.6)$$

Zur Bestimmung der Signalamplitude S wird das zeitliche Mittel über den Anfang des FID gebildet:

$$S = \langle F(t < T_2^*) \rangle. \quad (3.7)$$

In realen Experimenten ist zusätzlich noch das Rauschen $R_x(t)$ bzw. $R_y(t)$ vorhanden, die Magnitude des Signals berechnet sich dann wie folgt:

$$F_{mag}(t) = \sqrt{[F_x(t) + R_x(t)]^2 + [F_y(t) + R_y(t)]^2} \quad (3.8)$$

$$= \sqrt{F_x^2(t) + R_x^2(t) + 2 F_x(t) R_x(t) + F_y^2(t) + R_y^2(t) + 2 F_y(t) R_y(t)}. \quad (3.9)$$

Bei starkem Rauschen wird das gemessene T_1 verzerrt: Stellt man sich einen Magnetisierungsabbau (in einen großen Evolutionsfeld) vor, so sollte die Kurve bei Null starten und auf den Gleichgewichtswert relaxieren. Bei $t_{ev} \ll T_1$ ist $F(t) = 0$ und es bleibt nur das Quadrat der Rauschterme übrig, welches das Niveau, was eigentlich Null sein sollte, vertikal nach oben schiebt:

$$F_{mag}(t) \stackrel{F(t)=0}{=} \sqrt{R_x^2(t) + R_y^2(t)}. \quad (3.10)$$

Ist das Signal bei voll aufgebauter Magnetisierung ($t_{ev} \gg T_1$) größer als das Rauschen aber noch in der selben Größenordnung $F(t) > R(t)$, so ist dann das Quadrat des Signals $F^2(t) \gg R^2(t)$. In den Mischtermen ist das Rauschen nur linear, es kann also

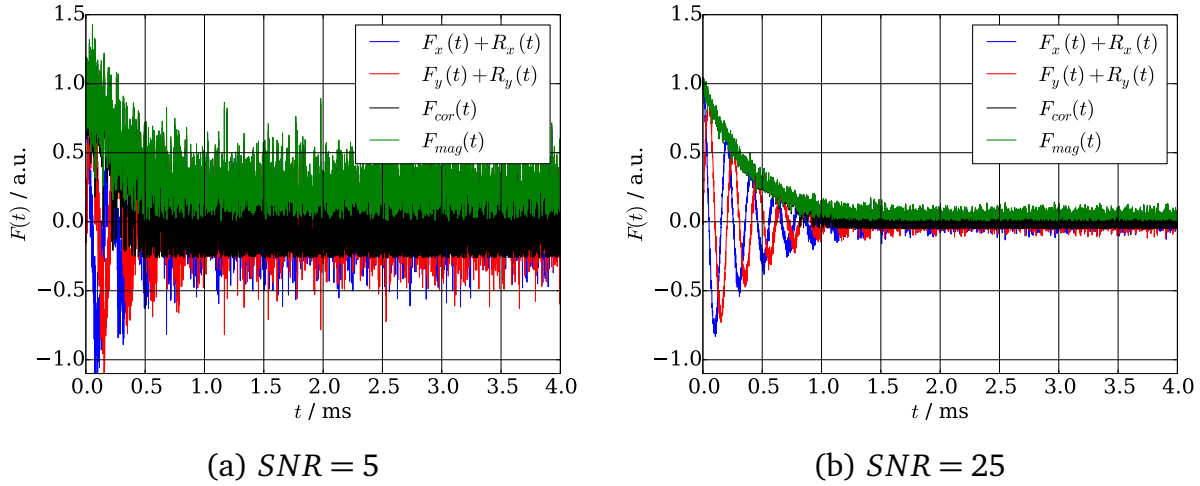


Abbildung 18: Simulierte Zeitsignale: Exponentiell zerfallende FIDs mit $T_2^* = 400 \mu s$, einer Dwell-Zeit von $1 \mu s$ und verschieden großem SNR für eine voll aufgebaute Magnetisierung als Vergleich zwischen Magnitude und korrigierter Magnitude mit $\langle R^2 \rangle = \langle R^2(t > 3 \text{ ms}) \rangle$ und $c_{cor} = 1$.

positiv und negativ sein, sodass bei der Bestimmung der Signalstärke S durch Mittlung nach Gl. (3.7) näherungsweise nur das Zeitsignal $S = \langle F(t) \rangle$ übrigbleibt:

$$F_{mag}(t) \stackrel{F^2(t) \gg R^2(t)}{\approx} \sqrt{F_x^2(t) + F_y^2(t)} = F(t). \quad (3.11)$$

Dadurch wird die Magnetisierungskurve gestaucht und das durch einen Fit bestimmte T_1 verzerrt, siehe Abb. 19 und 20. Dieser Effekt spielt nur bei sehr großem SNR keine Rolle, wenn das Langzeitplateau viel höher ist als das Rauschplateau bei kurzen Zeiten.

Um diesen Effekt einzudämmen, werden die FIDs lange genug aufgenommen, sodass das quadrierte Rauschen dort bestimmt werden kann, wo das Signal schon abgeklungen ist: $\langle R^2(t \gg T_2^*) \rangle = \langle R^2 \rangle$. Dieses wird dann mit dem Vorfaktor $c_{cor} \approx 1$ unter der Wurzel abgezogen:

$$F_{cor}(t) = \sqrt{F_{mag}^2(t) - c_{cor} \langle R_x^2 \rangle - c_{cor} \langle R_y^2 \rangle}. \quad (3.12)$$

Ein Vergleich der so erzeugten Zeitsignale und der durch einfache Magnitudenbildung erzeugten findet sich in Abb. 18 für zwei verschiedene SNR.

Mit der Annahme eines weißen Rauschens und $c_{cor} \approx 0,85$ kann numerisch gezeigt werden, dass durch folgende Subtraktion (vor dem Ziehen der Wurzel) die so bestimmte Signalstärke $S_{cor} \stackrel{F(t)=0}{=} 0$ ist:

$$\begin{aligned} S_{cor} &= \langle \sqrt{F_{mag}^2(t < T_2^*) - c_{cor} \langle R_x^2 \rangle - c_{cor} \langle R_y^2 \rangle} \rangle \\ &\stackrel{F(t)=0}{=} \langle \sqrt{R_x^2(t) + R_y^2(t) - c_{cor} \langle R_x^2 \rangle - c_{cor} \langle R_y^2 \rangle} \rangle \\ &\stackrel{F(t)=0}{=} 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

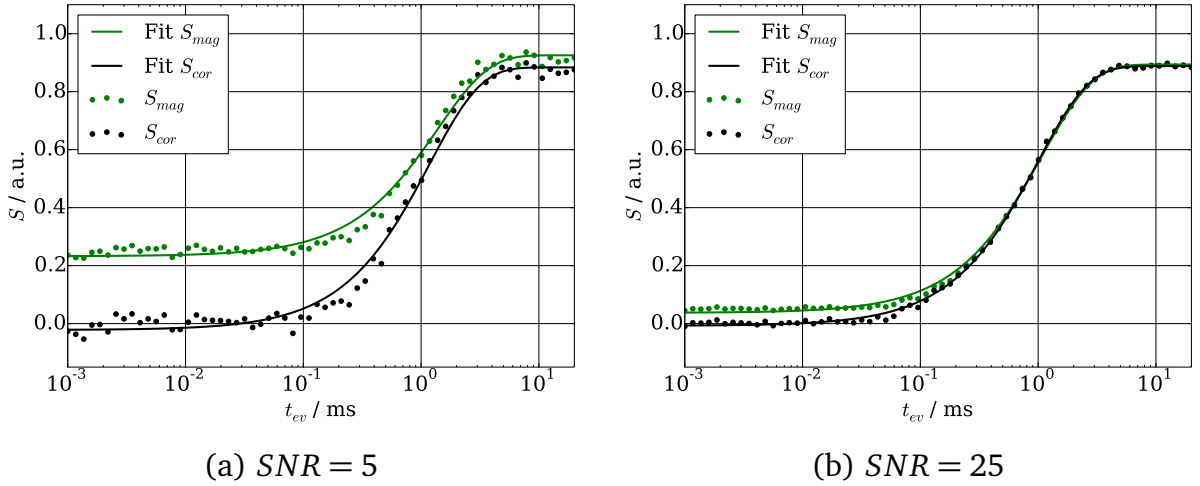


Abbildung 19: Magnetisierungskurven aus simulierten Signalen (siehe Abb. 18) mit exponentieller Relaxation mit jeweils $T_1 = 1$ s und verschieden großem SNR zum Vergleich der Auswertungsmethoden. S wurde jeweils aus dem Mittelwert der ersten $100 \mu\text{s}$ des Zeitsignals gewonnen. Die gezeigten Fitkurven sind exponentielle Fits mit drei Parametern.

Wobei hier für bestimmte Zeiten t die Wurzel negativ ist, sodass für diese Korrektur die Wurzel durch $\sqrt{x} := \text{sign}(x) \sqrt{|x|}$ definiert ist.

Ein Vergleich zwischen der Magnitudenauswertung der gefitteten T_1 mit und ohne Korrektur ist in Abb. 20 dargestellt, exemplarische Magnetisierungskurven finden sich in Abb. 19. Eine Frequenz- oder Phasenabhängigkeit der Methode vom Zeitsignal gibt es nicht.

In Abb. 19 ist zu erkennen, dass die Magnitudenbildung zu einer Stauchung der Magnetisierungskurven führt, welche mit der Korrektur meist etwas weniger stark ist. Dies zeigt sich auch in dem Streckungsparameter β eines KWW-Fits, vgl. Abb. 20 (b). Der entscheidende Vorteil der Korrektur liegt bei der Bestimmung von T_1 . Damit der Systematische Fehler kleiner als 10 % ist, muss ohne Korrektur das $\text{SNR} \gtrsim 25$ sein, während mit Korrektur ein $\text{SNR} \gtrsim 8$ ausreicht. Es ist außerdem zu erkennen, dass ohne Vorpolarisation (NP) das gemessene T_1 größer ist und mit Vorpolarisation (PP) kleiner als das echte T_1 . Dieser Effekt führt zu einem kleinen Versatz in der T_1 -Dispersion bei dem Evolutionsfeld, wo zwischen NP und PP umgeschaltet wird. Das SNR ist dort nur etwa halb so groß wie bei sehr kleinen oder sehr großen Evolutionsfeldern, was den Effekt noch verstärkt.

Wie bereits erwähnt, sind die Phasenfluktuationen kleiner als etwa 25° , sodass sich aus der Anfangsphase des FID das Vorzeichen der z -Komponente der Magnetisierung bestimmen lässt und somit auch „phasensensitive“ Messungen trotz (korrigierter) Magnitudenbildung möglich sind. Alle in dieser Arbeit gezeigten Experimente sind mit dieser Korrektur ausgewertete Daten, welche ein $\text{SNR} > 8$ haben (auch die ^2H Messungen).

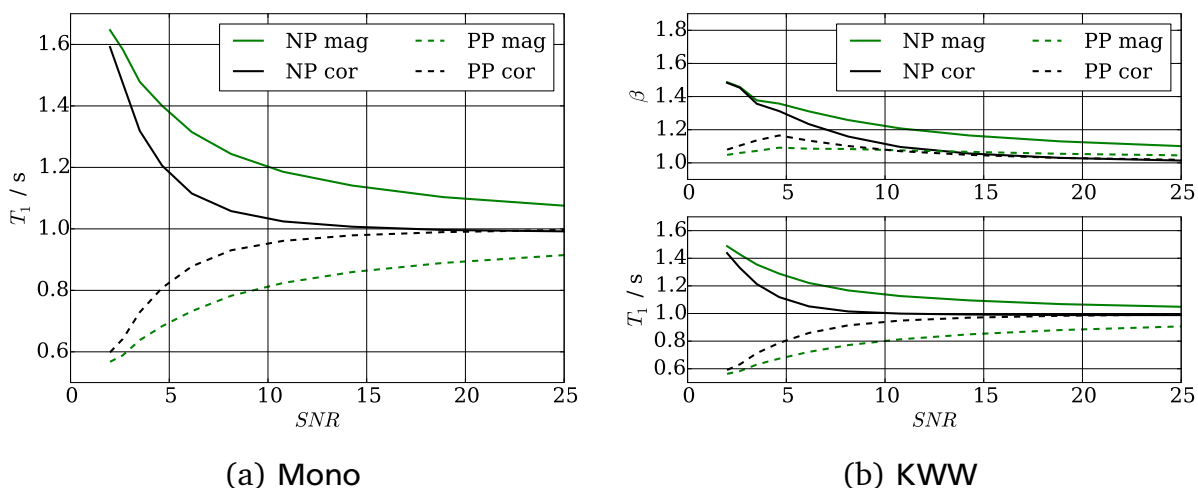


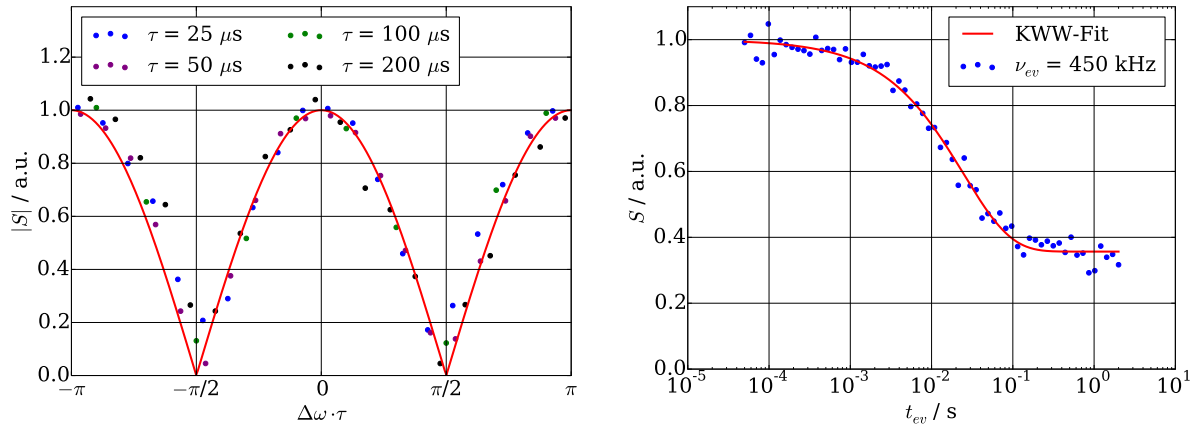
Abbildung 20: Fitergebnisse (a) monoexponentiell mit 3 Parametern, (b) KWW mit 4 Parametern exponentiell relaxierender Magnetisierungskurven (mit $T_1 = 1$ s) aus simulierten Signalen (vgl. Abb. 18 und 19) in Abhängigkeit vom SNR zum Vergleich der Auswertungsmethoden. Die gezeigten T_1 sind jeweils über 100 Fits gemittelte Werte für Messungen mit (PP) und ohne (NP) Vorpolarisation.

Eine andere Möglichkeit, welche ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurde, ist das sogenannte Referenzdeconvolution [52]. Diese Methode basiert auf einer zweiten Referenzprobe im Magnetfeld, welche dann die gleichen Phasen- und Frequenzsprünge macht, wie die zu messende Probe. Das Signal der zu messenden Probe kann dann aus dem der Referenzprobe zurückgerechnet werden. Die Methode wurde zwar erfolgreich getestet, benötigt aber Platz für eine Referenzprobe samt Schwingkreis im Probenkopf und ist deshalb nur wenig zum Einsatz gekommen.

3.5 Solid-Echo-Messungen in der Field-Cycling NMR

Die FC NMR bietet diverse experimentelle Möglichkeiten, bei denen zwischen unterschiedlichen Magnetfeldern für verschieden lange Zeiten geschaltet wird. Bei fast allen Experimenten ist lediglich die Signalstärke S interessant. Die Homogenität der Hauptspule ist so gut, dass das FID während der Totzeit von $<12\mu\text{s}$ bei 42 MHz kaum an Amplitude verloren hat und somit Hahn-Echos nicht notwendig sind. Auch bei dipolar gekoppelten Spins in Festkörpern bleibt nach der Totzeit meist noch genügend Signal übrig. Anders ist es in Festkörpern mit Spins $I > \frac{1}{2}$ (z.B. Deuteronen), hier ist die Quadrupol-Wechselwirkung so groß, dass das FID schon während der Totzeit stark oder komplett abklingt. Verstärkt wird dies durch ein kleines gyromagnetischen Verhältnis γ , welches die Detektionsfrequenz senkt und dadurch die Totzeit länger und das Signal schwächer werden lässt. In diesem Fall sind Solid-Echoexperimente nötig, um NMR-Signale zu messen.

Solid-Echos basieren auf zwei Pulsen im Abstand von τ , welche eine Phasenverschiebung von 90° haben, siehe Kap. 2.5.3. An dieser Stelle stellt das schwankende Detek-



(a) Abhängigkeit des Betrags der ^2H -Echoamplitude vom Produkt der Differenzfrequenz und Echozeit $\Delta\omega\tau$ für verschiedene τ , rot: $|\cos(\Delta\omega\tau)|$. Probe: Deuteriertes DMSO_2 bei 300 K.

(b) Beispiel: ^2H -Magnetisierungskurve von Glyzerin d5 bei 200 K und $\nu_{ev} = 450 \text{ kHz}$. $T_1 = (25 \pm 2) \text{ ms}$, $\beta_{KWW} = 0,74 \pm 0,04$.

Abbildung 21: Im FC gemessene ^2H -Solid-Echo-Messungen (mit der Stromquelle von Siemens bei $\nu_{det} = 12,7 \text{ MHz}$) von Matthias Sattig.

tionsfeld ein Problem dar, die Resonanzbedingung ist nicht perfekt erfüllt. Klassisch betrachtet präzidiert die Magnetisierung auch im RKS, welches unsere Hochfrequenz vorgibt, wenn das Detektionssfeld nicht mit dieser übereinstimmt. Im Extremfall präzedieren die Spins während τ um 90° , so wirken auf die Spins zwei Pulse mit gleicher bzw. um 180° gedrehter Phase, was zu keinem Echo führt.

Abbildung 21 (a) zeigt den Betrag der im FC gemessenen ^2H -Solid-Echoamplitude $|S|$ in Abhängigkeit des Produkts aus eingestellter Differenzfrequenz und Echozeit $\Delta\omega \cdot \tau$ für verschiedene Echozeiten τ . Der oben beschriebene Effekt wird durch diese Auftragung deutlich, die Datenpunkte skalieren gut auf die erwartete Funktion $|\cos(\Delta\omega\tau)|$. Bei ^2H -Messungen betragen die Schwankungen des Detektionssfeldes $\Delta\nu \lesssim \pm 500 \text{ Hz}$, soll die Echoamplitude dadurch um maximal 20 % sinken, so muss $\tau \lesssim 200 \mu s$ sein. Bei kürzer gewählter Echozeit τ kann die Echoamplitude präziser bestimmt werden. Gemessen wurde an deuteriertem Dimethylsulfone (DMSO_2 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$) bei 300 K mit der Stromquelle von Siemens bei $\nu_{det} = 12,7 \text{ MHz}$.

Aufgrund des kleinen Signals bei ^2H -Messungen ($S_{1H}/S_{2H} \approx 40$) sowie der längeren Totzeit (durch die geringere Detektionsfrequenz) bieten sich Messungen mit der Stromquelle von Siemens an. In Abb. 21 (b) findet sind beispielhaft eine Magnetisierungskurve von Glyzerin d5 ($\text{C}_3\text{D}_5(\text{OH})_3$) bei 200 K in einem Evolutionsfeld von 450 kHz. Wie zu erkennen ist, funktionieren ^2H -Echo-Messungen generell gut. Leider existiert für die Siemens-Stromquelle (noch) keine Driftkompensation, vgl. Kap. 3.2.2, sodass bei längerer Polarisationsdauer bzw. längerer Evolutionszeit in höheren Feldern sich die Spule aufheizt und ausdehnt, was das Detektionssfeld um bis zu knapp $\pm 10 \text{ kHz}$ ^2H Larmor-Frequenz driften lässt.

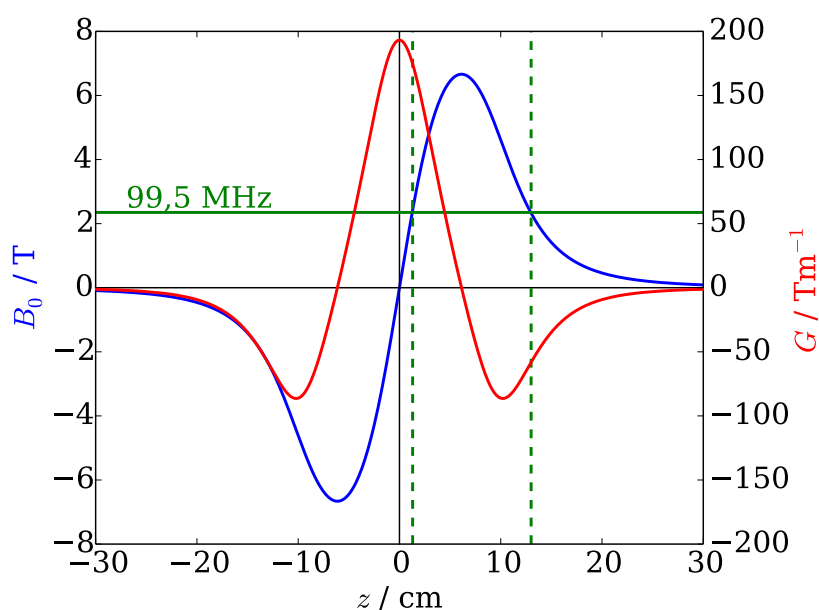


Abbildung 22: Feldprofil des verwendeten supraleitenden Gradientenmagneten: Blau: Magnetfeld in Tesla, rot: Gradient in Tesla pro Meter, grün: Position bei 99,5 MHz.

3.6 Diffusometrie im statischen Feldgradienten

Neben der FC NMR wurde die FG NMR als ergänzende Methode für die Messungen an Polymeren auf längerer Zeitskala verwendet. Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten werden häufig NMR-Messungen in gepulsten Feldgradienten verwendet. In dieser Arbeit sollen extrem kleine Diffusionskoeffizienten von Polymeren bzw. deren Zeitabhängigkeit $D(t)$ gemessen werden, dazu sind möglichst große Gradienten nötig. Gepulste Gradienten haben typischerweise eine Stärke von einigen zehn Tesla pro Meter, mit supraleitenden, statischen Gradientenmagneten sind bis zu 200 T m^{-1} möglich [33, 75], sodass diese Methode zum Einsatz kam. In Abb. 22 ist das Feldprofil des verwendeten Magneten der Firma Oxford Instruments plc. dargestellt.

Für eine saubere Bestimmung kleiner zeitabhängiger Diffusionskoeffizienten von Polymeren sind spezielle experimentelle Methoden nötig [76], eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Details findet sich im nächsten Unterkapitel.

3.6.1 Experimentelle Details

Die in dieser Arbeit gezeigten Feldgradientenmessungen wurden bei einer ^1H Larmorfrequenz von 99,5 MHz durchgeführt. Der Magnet erzeugt bei dieser Frequenz einen großen Gradienten $G = 168 \text{ T m}^{-1}$ und einen kleinen Gradienten $g = 60 \text{ T m}^{-1}$, siehe Abb. 22. Um durch Gebäudeschwingungen hervorgerufene relative Bewegung zwischen der Probe und dem Magneten zu unterdrücken, ist dieser auf Luftkissen gelagert. Andernfalls könnte diese fälschlicherweise als molekulare Diffusion interpretiert werden [77].

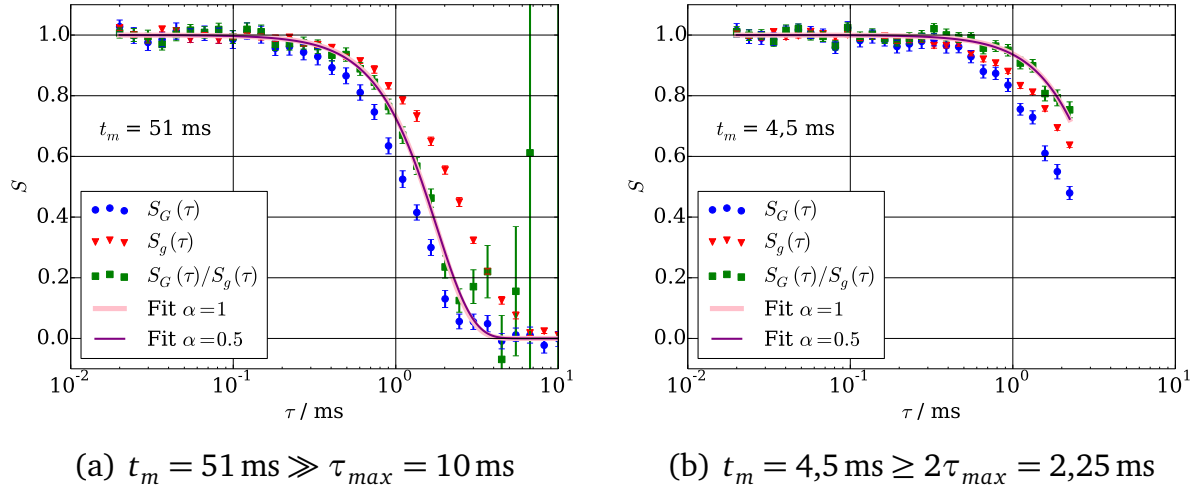


Abbildung 23: Stimulierte Echoamplitude von PDMS bei 292 K in zwei verschiedenen Gradienten $G = 168 \text{ T m}^{-1}$ und $g = 60 \text{ T m}^{-1}$ in Abhängigkeit der Evolutionszeit τ gemessen, sowie das Verhältnis S_G/S_g nach Gl. (3.14) samt Fits mit Gl. (2.60) für $\alpha = 1$ und $\alpha = 0,5$, welche sich in der Form nicht signifikant unterscheiden. Vgl. [20].

Die Proben temperatur wird mit einem Kryostaten auf $\pm 0,1$ K stabilisiert und weist eine absolute Ungenauigkeit von ± 1 K auf. Der Kryostat kann mit einem Schrittmotor im Magneten in z -Richtung gefahren werden, sodass Messungen im großen und kleinen Gradienten direkt hintereinander durchgeführt werden können, ohne die Probe aus dem Kryostaten zu nehmen oder sie innerhalb diesem zu verschieben.

Für die HF-Pulse wird ein Verstärker mit einer Leistung von 2 kW verwendet, sodass 90° -Pulse mit einer Länge von nur $0,4 \mu\text{s}$ erreicht werden.

Als Pulsfolge dient das stimulierte Echo. Dessen Signalamplitude hängt, wie in Gl. (2.46) beschrieben, von der Spin-Gitter- sowie Spin-Spin-Relaxation, dem Korrelationsverlust durch dipolare Restwechselwirkung und der molekularen Diffusion ab. Da nur der Diffusionsterm vom Gradienten abhängt, bieten sich Messungen in verschiedenen Gradienten bei derselben Frequenz an.

Durch Division der im großen und im kleinen Gradienten gemessenen Echoamplituden, $S_G(\tau; t_m)$ und $S_g(\tau; t_m)$, kürzen sich alle Terme aus Gl. (2.46) bis auf $S_{Dif}(\tau; t_m; g^2)$ [76]:

$$\frac{S_G(\tau; t_m)}{S_g(\tau; t_m)} = S_{Dif}(\tau; t_m; G^2 - g^2). \quad (3.14)$$

Wobei $S_{Dif}(\tau; t_m; G^2 - g^2)$ von Gl. (2.60) für die anomale Diffusion von Polymeren beschrieben wird. Wird bei einer konstanten Mischzeit t_m der Signalabfall $S_{Dif}(\tau; t_m; G^2 - g^2)$ in Abhängigkeit der Evolutionszeit τ gemessen und ist $t_m \gg \tau$ für alle τ , so kann der zeitabhängige Diffusionskoeffizient mit $D(t) = D(t_m)$ genähert werden.

Abb. 23 (a) zeigt exemplarisch die im großen und kleinen Gradienten gemessenen Signalabfälle $S_G(\tau; 51 \text{ ms})$ und $S_g(\tau; 51 \text{ ms})$, sowie das Verhältnis $\frac{S_G(\tau; 51 \text{ ms})}{S_g(\tau; 51 \text{ ms})}$. In diesem

Fall ist die Bedingung $t_m \gg \tau$ erfüllt, da das Signal fast Null bei $\tau = 5 \text{ ms} \ll t_m = 51 \text{ ms}$ ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so diffundieren die Moleküle schon während den Evolutionszeiten signifikant und die Diffusionszeit t ist nicht klar definiert. Als Kompromiss wurden die Daten immer nur bis zu einer maximalen Evolutionszeit $\tau \leq 0,5 t_m$ ausgewertet.

In Abb. 23 (b) ist analog zu (a) dasselbe für die in dieser Messreihe kürzeste Mischzeit $t_m = 4,5 \text{ ms}$ dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass das Verhältnis $\frac{S_G(\tau; 4,5 \text{ ms})}{S_g(\tau; 4,5 \text{ ms})}$ für Zeiten $\tau < 2,25 \text{ ms}$ erst auf etwa 70 % abgefallen ist. Aufgrund der guten Datenqualität lässt sich auch hier noch der Anfang des Abfalls zuverlässig fitten, was dann bei signifikant kürzeren Mischzeiten t_m nicht mehr möglich ist.

Bei längeren Evolutionszeiten τ diffundieren die Spins schon während dieser Zeit signifikant, sodass die Mischzeit t_m eine untere Grenze für die wahre Diffusionszeit $t > t_m$ darstellt. Als obere Grenze kann $t_m + \tau_{max}$ angenommen werden. Als τ_{max} dient entweder die längste gemessene Evolutionszeit τ oder die Halbwertszeit des Echoabfalls S_G/S_g , abhängig davon, welche kürzer ist. Als Diffusionszeit aller mit SFG NMR gemessenen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit wurde die untere Grenze angenommen: $D(t) = D(t_m)$.

Die Echoabfälle sind jeweils mit Gl. (2.60) für die Exponenten $\alpha = 1$ und $\alpha = 0,5$ gefittet. Diese Exponenten entsprechen denen für Polymerdynamik erwarteten im Bereich III und IV des Doi-Edwards-Modells, siehe Kap. 4.2. Die Fitkurven unterscheiden sich kaum, sie liefern lediglich einen etwas unterschiedlichen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(t)$, daher ist ein Fit mit freiem α und freiem $D(t)$ nicht möglich. Ein Vergleich der zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten für diese beiden Exponenten ist in Kap. 5.2 zu finden.

3.7 Proben und Probenpräparation

In diesem Kapitel sind die in dieser Arbeit verwendeten Proben sowie die Präparation dieser kurz beschrieben.

Die Auswahl und Präparation aller Polymerproben hat in Bayreuth stattgefunden. In dieser Arbeit werden nur die Ergebnisse der beiden Polymersysteme Polydimethylsiloxan (PDMS) $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$ und Polybutadien (PB) $1,4 (\text{CH}_2(\text{CH})_2\text{CH}_2)_n$ mit jeweils verschiedenen Molekulargewichten gezeigt, da an diesen ebenfalls eine Isotopenverdünnungsreihe durchgeführt wurde. All diese Polymere wurden von Polymer Standards Service in Mainz bezogen und besitzen eine geringe Polydispersität $M_w/M_n \leq 1,04$ mit Ausnahme der deuterierten PDMS-Probe mit einem Molekulargewicht von $M_w = 25\,300 \text{ g mol}^{-1}$, bei dieser ist $M_w/M_n = 1,12$. Für die Isotopenverdünnung wurde PDMS 21600- d_6 in PDMS 25300- d_6 verdünnt und im Falle von PB wurden folgende Proben verwendet: PB 24300- h_6 , PB 22800- d_6 , PB 196000- h_6 und PB 191000- d_6 .

Für die Präparation der Mischungen mussten die verschiedenen PDMS- bzw. PB-Proben in *n*-Hexan bzw. Chloroform gelöst und dann gemischt werden. Danach wurden die Proben gefriergetrocknet und für mehrere Tage unter Vakuum entgast, bevor sie in 5 mm Standard-NMR-Röhrchen eingeschmolzen werden konnten.

Die Wasserprobe wurde aus mehrfach destilliertem Wasser angefertigt und der trotzdem darin gelöste Sauerstoff durch das „Pump and Freeze“-Verfahren vor dem Ab-

schmelzen direkt im NMR-Röhrchen beseitigt. Dabei wird die Probe unter Vakuum mehrfach eingefroren und wieder aufgetaut, sodass Fremdatome und Moleküle beim Kristallisieren nicht in das Kristallgitter eingebaut werden. Diese sammeln sich und entweichen dann beim Auftauen.

Die metallische Lithium Probe besteht zur einfacheren Handhabung aus einer Dispersion in Mineralöl und wurde so direkt von Sigma-Aldrich bezogen, in ein NMR-Röhrchen gefüllt und dieses mit Epoxidharz verschlossen.

4 Stand der Forschung

Dieses Kapitel soll dem Leser einen kurzen Überblick über die in der Literatur diskutierten Ergebnisse auf den Gebieten der FC NMR bei extrem kleinen Magnetfeldern sowie der Untersuchung der Dynamik linearer Polymerschmelzen geben, um die im nächsten Kapitel vorgestellten Ergebnisse einordnen zu können.

Auch in diesem Kapitel beziehen sich alle in Frequenzeinheiten angegebenen Magnetfelder auf die Larmor-Frequenz von Protonen, sofern dies nicht explizit anders gekennzeichnet ist.

4.1 Field-Cycling NMR in extrem niedrigen Magnetfeldern

Mit Hilfe von μ -Metall, einem besonders weichmagnetischem Metall mit hoher Permeabilität, lassen sich Magnetfelder sehr effizient abschirmen. In der Physikalisch Technischen Bundesanstalt gibt es einen Raum, in dem Magnetfelder mit einem Faktor von mehr als 10^6 abgeschirmt werden [78].

In der NMR [72, 79, 80] werden solche Abschirmungen benutzt, um das Erdmagnetfeld und andere Streufelder bis auf wenige Nanotesla abzuschirmen. Mit zwei senkrecht orientierten Spulenpaaren innerhalb der Abschirmung können Polarisations- und Detektionsfelder eingeschaltet werden, wobei das Polarisationsfeld nur wenige hundert Mikrottesla beträgt. Dieses wird nach dem Aufbau der Kernspinmagnetisierung nicht-adiabatisch aus- und das dazu senkrechte Detektionsfeld eingeschaltet, sodass kein HF-Puls nötig ist, um ein Kernspinsignal zu messen. Mit Hilfe der SQUID-Technik, welche auf supraleitenden Detektoren beruht, lassen sich so Larmor-Präzessionen in Detektionsfeldern von nur 40 nT messen [79]. Auf diese Weise wurden Effekte wie J -Kopplung direkt beobachtet, aber meines Wissens noch keine Spin-Gitter-Relaxometrie betrieben.

In der FC NMR stellt sich das Erreichen solch kleiner Feldstärken als schwieriger heraus, da man am selben Ort möglichst schnell (innerhalb weniger Millisekunden) auch hohe Magnetfelder im Bereich von einem Tesla erzeugen möchte. Obwohl schon 1980 von Graf, Noack und Béné [53] Relaxationsraten bei Larmor-Frequenzen bis zu 50 Hz herunter gemessen wurden, gab es danach von anderen Gruppen kaum große Anstrengungen, den Messbereich zu tiefen Frequenzen zu erweitern. In den Veröffentlichungen von Friedrich Noack finden sich nur wenige experimentelle Details zum Erreichen kleiner Felder, vor allem nichts über die Methode der Feldkalibrierung, welche aber extrem wichtig ist, vgl. Kap. 3.3. Insgesamt wurden nur sehr wenige Daten bei extrem niedrigen Feldern veröffentlicht, von denen ein Teil reproduziert werden konnte, vgl. Kap. 5.1.5.

In Veröffentlichungen aus der Gruppe von Rainer Kimmich [24] sind nur Relaxationsraten von Protonen in Evolutionsfeldstärken von über einem Kilohertz publiziert. Dies ist auch der Fall bei Messungen an Polymeren, bei denen kleinere Evolutionsfeldstärken sinnvoll gewesen wären. In einer Veröffentlichung [81] wurden die FC-Daten mit im RKS gemessenen Relaxationsraten $T_{1\rho}^{-1}$ bei Feldern hinunter bis zu 500 Hz ergänzt.

Erst in 2003 wurden von Gianni Ferrante, dem Geschäftsführer der Firma Stelar s.r.l. [54], und Esteban Anoardo [55] wieder ^1H FC-Messungen bei Frequenzen unterhalb von einem Kilohertz veröffentlicht, welche mit einer statischen, dreidimensionalen

Kompensation möglich waren. Unter anderem ist eine Larmor-Präzession in einem in xy -Richtung orientierten Evolutionsfeld von etwa 100 Hz gezeigt, welche auf ein stabiles Magnetfeld deutet. Unklar ist, welcher Magnet bzw. welche Stromquelle dazu genutzt wurde, denn diese Messungen konnten mit dem an der Universität Bayreuth vorhandenem FFC2000 der Firma Stellar s.r.l. trotz statischer Kompensationsspulen vom Hersteller nicht reproduziert werden. Die ebenfalls in dieser Veröffentlichung gezeigte Spin-Gitter-Relaxationsdispersion von PDMS mit einem hohen Molekulargewicht von 423 kg mol^{-1} bei Raumtemperatur zeigt unterhalb von einem Kilohertz keine Dispersion. Dieses Ergebnis steht klar im Widerspruch zu den hier in Darmstadt gemessenen Daten [19, 20] (siehe auch Kap. 5.2.1) und ebenfalls im Widerspruch zum TR-Modell.

Abschließend kann gesagt werden, dass in der Literatur noch nicht viel auf dem Gebiet der FC NMR bei extrem kleinen Larmor-Frequenzen veröffentlicht wurde. Dies bezieht sich sowohl auf die Methodik als auch auf die Anwendungen und Ergebnisse. An dieser Stelle sollte dabei nochmal auf die Notwendigkeit der Entwicklung zuverlässiger Methoden zur Kalibrierung extrem kleiner Magnetfelder hingewiesen werden.

4.2 Untersuchung der Polymerdynamik

Die mikroskopische Dynamik von Polymeren kann mit diversen Methoden untersucht werden, wobei eine Methode jeweils meist nur einen Teil der sich über viele Dekaden erstreckenden Polymerdynamik abdeckt. Bei einem Vergleich muss neben der Zeit- und Längenskala beachtet werden, dass verschiedene Methoden unterschiedliche Größen messen, wobei zwischen Rotation und Translation der Kettensegmente differenziert werden muss. Das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$, also eine Translationsbewegung, kann direkt mittels Neutronen Spin-Echo (NSE) und FG NMR sowie über die intermolekulare Spin-Gitter-Relaxation mit der FC NMR bestimmt werden. Andere Methoden, wie die dynamische Lichtstreuung (DLS), die DS und diverse NMR-Experimente, messen molekulare Reorientierung. Mit Hilfe von Molekulardynamik (MD)- und Monte-Carlo-Simulationen lassen sich sowohl Rotation als auch Translation der Segmente bestimmen. Allerdings handelt es sich dabei um vereinfachte Computermodelle von Polymeren.

Mithilfe der mechanischen Rheologie lässt sich das frequenzabhängige Schermodul bestimmen. Durch das Bilden von Masterkurven konnte der gesamte dynamische Bereich von z.B. langkettigem PB [82, 83] gemessen werden. Im Verlustmodul sind zwei Peaks zu erkennen, welche der Strukturrelaxation bei hohen Frequenzen und der langsamsten Relaxationsmode bei tiefen Frequenzen zuzuordnen sind. Dazwischen erstreckt sich das molekulargewichtsabhängige Gummiplateau. Verschiedene Regime mit verschiedenen Powerlaw-Exponenten, wie vom TR-Modell vorhergesagt, können daraus nicht extrahiert werden.

NSE [84, 85] und MD-Simulationen [86–88] haben gezeigt, dass das TR-Modell für $\langle r^2(t) \rangle$ in den Bereichen I und II (Rouse und Constrained Rouse) qualitativ und bei Betrachtung der Powerlaw-Exponenten (ϵ_I und ϵ_{II}) auch quantitativ im Rahmen der Messgenauigkeit korrekte Vorhersagen macht. Mit Hilfe der FG NMR [76, 89–91] wurde der Übergang zwischen dem Bereich III und IV beobachtet.

Mit Hilfe der DLS [92] und DS [93, 94] konnte die Gültigkeit des TR-Modells in den Bereichen 0,I für die Korrelationsfunktion $F_1(t)$, also der Relaxation des End-zu-End-Vektors, bestätigt werden.

Die Vorhersagen des TR-Modells in den Bereichen II und III in Bezug auf die Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ basieren auf der Return-to-Origin Hypothese (siehe Kap. 2.9.4). Die Gültigkeit konnte mit der Double Quantum (DQ) NMR [95, 96] und FC NMR in den Bereichen 0,I,II qualitativ gezeigt werden. Qualitativ heißt in diesem Zusammenhang, dass es, wie vom TR-Modell vorhergesagt, verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Powerlaws gibt. Die Exponenten dieser Powerlaws weichen allerdings von den Vorhergesagten etwas ab.

Es existiert eine Vielzahl von Erweiterungen bzw. Anpassungen des TR-Modells, welche etwas andere Vorhersagen machen und damit die Ergebnisse jeweils verschiedener Methoden besser beschreiben.

Diskutiert werden in diesem Zusammenhang oft Contour-Length-Fluctuations (CLF) [38, 97], einem Relaxationsmechanismus, welcher auf einer thermischen Fluktuation der Konturlänge der Kette basiert. Die weniger eingeschränkten Kettenenden bewegen sich dadurch schneller, was zu einem sukzessivem Zerfall der Röhren und damit schnellerer Dynamik führt. Vor allem bei kürzeren Kettenlängen spielt dieser Prozess eine wichtige Rolle.

Ein zweiter, oft diskutierter Effekt ist Constraint Release (CR) [38, 98, 99]. Dieser Effekt ist als Erweiterung des einfachen TR-Modells zu verstehen, denn in diesem werden die Röhren als statisch angenommen und lediglich die Kettenbewegung innerhalb der Röhre betrachtet. Constraint Release beschreibt ebenfalls die Bewegung der Ketten, die die Röhre formen. Dadurch wird diese weicher und die Dynamik der Kette in der Röhre beschleunigt bzw. der Röhrendurchmesser wird aufgeweitet.

4.2.1 Untersuchung der Polymerdynamik mit Field-Cycling NMR

An dieser Stelle sind die Entwicklungen auf dem Gebiet der Untersuchung von Polymerdynamik mittels FC NMR, welche vor allem in den letzten Jahren stattfanden, kurz zusammengefasst. Dabei handelt es sich größtenteils um bereits vor Ende 2014 gemeinsam mit der Gruppe von Ernst Rößler, Universität Bayreuth, veröffentlichte Ergebnisse. Die aktuellen Resultate auf diesem Gebiet finden sich in Kap. 5.2.1.

Mit der Verfügbarkeit kommerzieller FC-Relaxometer (FFC2000) der Firma Stelar s.r.l. bekam die Forschung auf diesem Gebiet vor allem durch die Gruppe von Ernst Rößler einen neuen Schub. Zuvor wurden Polymere nur in der Gruppe von Rainer Kimich systematisch mit der FC NMR untersucht [24].

Die untere Messgrenze des FFC2000 beträgt etwa 10 kHz, für die Untersuchung von langsamer Dynamik langkettiger Polymerschmelzen sind tiefere Frequenzen nötig. Neben den im experimentellen Kap. 3 genannten technischen Herausforderungen beim Erreichen kleiner Magnetfelder im FC-Magneten gibt es auch theoretische Grenzen, die eine Interpretation der Relaxationsraten in extrem kleinen Magnetfeldern bisher unmöglich machen. Das äußere Magnetfeld, also das Evolutionsfeld, sollte viel größer als die statischen, lokalen Magnetfelder sein, welche für Polymerschmelzen bei etwa 100 Hz liegen [100]. Die Relaxationstheorie basiert auf dem Redfield-Limit, es sagt aus,

dass die Relaxationszeit viel größer als die inverse Larmor-Frequenz sein muss, siehe Gl. (2.16). Typische Relaxationszeiten langkettiger Polymere liegen im Bereich einiger zehn bis weniger hundert Millisekunden bei Temperaturen von etwa 400 K in einem Evolutionsfeld von 10 kHz [24, 101], siehe auch Abb. 4 (a). Da man mit dem kommerziellen Magneten noch weit von diesen Grenzen entfernt ist, wurde die Weiterentwicklung des in Darmstadt vorhandenen Magneten zu kleinen Feldern vorangetrieben.

Aus den oben genannten theoretischen Gründen beschränkt sich der mit der FC NMR messbare Bereich auf die Regime 0, I und II der TR-Modells für langkettige Polymere, da die für Polymerdynamik niedrigsten noch sinnvollen Evolutionsfelder bei etwa 200 Hz liegen.

Anfang 2012 wurde ein „verzögerter Übergang“ [32] von Bereich I zu II für Polybutadien veröffentlicht. Die Auswertung basiert auf der Gesamtrate, also der Summe aus intra- und intermolekularer Relaxation, wobei die intermolekulare Relaxation als vernachlässigbar angenommen wird. Dabei ist oberhalb der Entanglement-Masse M_e ein von der Masse abhängiger Exponent im Bereich II des TR-Modells zu beobachten. Der vom TR-Modell erwartete Exponent für $F_2(t)$ von $\epsilon_{II} = 0,25$ wird dabei selbst bei den höchsten Molekulargewichten ($M \approx 200M_e$) nicht ganz erreicht ($\epsilon_{II} = 0,32$), was sich mit den Ergebnissen aus DQ NMR Messungen deckt [95, 96]. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen aus der Gruppe von Rainer Kimmich [24] überein, allerdings wurde nur bis zu Evolutionsfeldern von 1000 Hz herunter gemessen und die Molekulargewichte waren geringer.

Durch FC NMR-Messungen an Isotopenverdünnungsreihen sowie ^2H FC NMR-Messungen an deuterierten Polymeren konnte die intra- und die intermolekulare Relaxation von PB und PDMS getrennt werden [19]. Dabei wurden Mischungen mit verschiedenen Verhältnissen von protonierten und deuterierten Polymeren gleichen Molekulargewichts angefertigt und mit der FC NMR untersucht. Daraus konnte die intramolekulare Relaxation extrahiert werden, die Frequenzabhängigkeit dieser stimmt mit den ^2H FC NMR Messungen der deuterierten Polymere überein. Es stellte sich heraus, dass bei Polybutadien die intermolekulare Relaxation bei kleinen Frequenzen nicht nur zu vernachlässigen ist, sondern dominiert. Bei Polydimethylsiloxane ist dies sogar fast im gesamten gemessenen Frequenzbereich der Fall. Die aus den beiden Relaxationsraten extrahierten Powerlaw-Exponenten unterscheiden sich signifikant, während der für das aus dem Interanteil berechnete in Richtung des erwarteten $\epsilon_{II} = 0,25$ geht, wird der der intramolekularen Korrelationsfunktion $F_2(t)$ vom Betrag größer. Der auf der Basis der Return-to-Origin Hypothese [40] basierende Zusammenhang $F_2(t) \propto \langle r^2(t) \rangle^{-1}$ konnte nicht bestätigt werden und diese Messungen stehen daher im Widerspruch zu den DQ NMR Daten.

In einer weiteren Veröffentlichung [102] wurden zwei Proben aus Polybutadien untersucht, bei der die Kettenenden deuteriert waren, was gleichzeitig die schnellere Dynamik der Kettenenden in den Messdaten sowie die intermolekulare Relaxation unterdrückt. Dadurch konnten die Ergebnisse der Isotopenverdünnungsreihe bestätigt und der in 2012 „verzögerte Übergang“ [32] von Bereich I zu II auf die Dynamik der Kettenenden zurückgeführt werden.

Mithilfe der FC NMR ist es ebenfalls möglich, die Abhängigkeit des Langzeitdiffusionskoeffizienten $D(M)$ vom Molekulargewicht M für nicht zu langkettige Polymere zu messen, siehe auch Kap. 5.2.3. Bei der Entanglement-Masse M_e ist ein Abknicken des Powerlaws von etwa $D(M) \propto M^{1,2}$ zu etwa $D(M) \propto M^{2,2}$ für viele Polymere zu beobachten [14, 15]. Bei kleinen M ist der Reibungskoeffizient der Monomere durch die Glasdynamik von M abhängig und daher proportional zur segmentalen Korrelationszeit τ_s , welche ebenfalls mit der FC NMR bestimmt werden kann. Dadurch ist es möglich, mit nur einer Methode das Produkt $D\tau_s$ zu bestimmen, welches nur noch die kollektive Polymerdynamik enthält. Nur bei einfachen Flüssigkeiten ist $D\tau_s$ nicht von M abhängig, sodass sich auf diese Weise bestimmen lässt, ab welchem Molekulargewicht erstmals Rouse-Dynamik einsetzt [15].

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse verschiedener Messungen vorgestellt und diskutiert. Der wohl wichtigste Teil ist das Erreichen extrem kleiner und stabiler Magnetfelder in dem in Darmstadt entwickelten FC-Magneten, diese dann direkt mit der FC NMR nachzuweisen und deren Stabilität zu prüfen. Des Weiteren wird auf neue Resultate bei der Erforschung von Polymerdynamik durch die Kombination von FC und SFG NMR eingegangen. Ein zusätzliches Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen auf dem Gebiet der Ionendynamik in metallischem Lithium.

Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, bei der Angabe von Magnetfeldstärken in Frequenzeinheiten bezieht sich der Wert immer auf Protonen bzw. ^7Li bei den Messungen an Lithium.

5.1 Erzeugung und Nachweis extrem kleiner Evolutionsfelder mit der FC NMR

Ein Hauptziel dieser Arbeit ist es, das in der Arbeitsgruppe vorhandene FC Relaxometer so weiter zu entwickeln, dass Messungen bei extrem kleinen Evolutionsfeldern möglich sind. Die dazu notwendigen, zum Teil in Darmstadt entwickelten Methoden zur direkten Kalibrierung von Magnetfeldern mit FC NMR sind in Kap. 3.3 beschrieben. In den folgenden Unterkapiteln wird gezeigt, dass es mit der Magnetfeldregelung möglich ist, Larmor-Präzession bei gut 3 Hz (weniger als $0,1\ \mu\text{T}$) und Spin-Gitter-Relaxation in Evolutionsfeldern bis hinunter zu etwa 7 Hz zu messen. Zusätzlich werden Effekte bei Quermessungen gezeigt, die meines Wissens vorher noch nie beobachtet wurden.

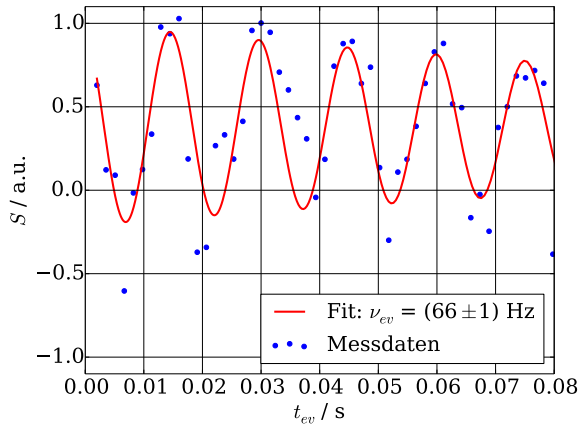
5.1.1 Larmor-Präzession und simultane Messung von Relaxation und Larmor-Frequenz im schräg stehenden Evolutionsfeld

In diesem Kapitel soll das Erreichen extrem kleiner Magnetfelder sowie die Zuverlässigkeit des FC-Magneten bei diesen Feldern über Larmor-Präzessionen in schräg stehenden Evolutionsfeldern ($\vec{B}_{\text{pol}} \nparallel \vec{B}_{\text{ev}}$) gezeigt werden, vgl. Kap. 3.3.1 und 3.3.2.

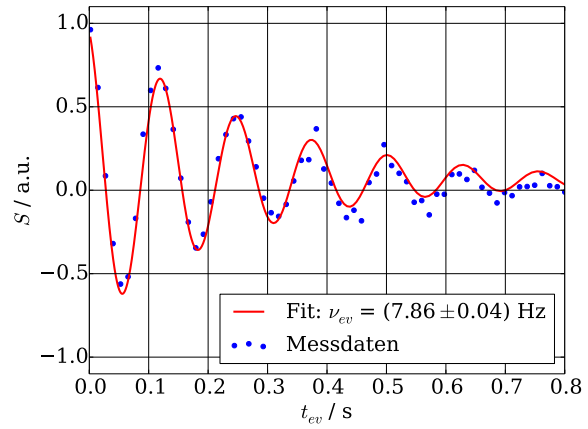
In Abb. 24 sind Larmor-Präzessionen in schräg stehenden Evolutionsfeldern mit (a) aus- und (b) eingeschalteter Regelung samt Fit mit Gl. (3.3) gezeigt. Bei ausgeschalteter Regelung fluktuiert das Evolutionsfeld mit einer Amplitude von knapp 100 Hz (vgl. Abb. 10), sodass das kleinste mit Larmor-Präzession gemessene Evolutionsfeld von etwa $66\ \mu\text{T}$ nicht stabil ist: Die Datenpunkte streuen sehr stark um die Fitkurve. Bei eingeschalteter Regelung sind Magnetfelder mit einer Stärke von nur 8 Hz noch stabil, wie Abb. 24 (b) zu entnehmen ist.

Das kleinste gemessene Evolutionsfeld beträgt etwa 3,4 Hz (weniger als $0,1\ \mu\text{T}$), steht in einem Winkel $\alpha_N \approx 65^\circ$ zum Polarisationsfeld und ist in Abb. 25 gezeigt. Hier sind schon leichte Instabilitäten bzw. Abweichungen zwischen den Messdaten und dem Fit zu sehen, bei kurzen Evolutionszeiten ist die Frequenz bzw. das Feld noch etwas größer als bei längeren Zeiten. Die Langzeitstabilität ist dennoch gegeben, eine weitere Messung 14 Stunden später deckt sich gut mit der ersten Messung.

Der in [57] publizierte „Weltrekord“ von etwa 12 Hz wurde mit dieser Messung noch um mehr als einen Faktor drei verbessert. Um dieses Ergebnis zu erreichen, war es neben der Feldregelung für alle drei Raumrichtungen nötig, alle noch so leicht magnetischen



(a) Ohne Regelung



(b) Mit Regelung

Abbildung 24: Larmor Präzessionen in schräg stehenden Evolutionsfeldern mit und ohne Regelung. Probe: Tetradekan ($T_1 = 1,23$ s bei 298 K), Fit mit Gl. (3.3) mit festem T_1 .

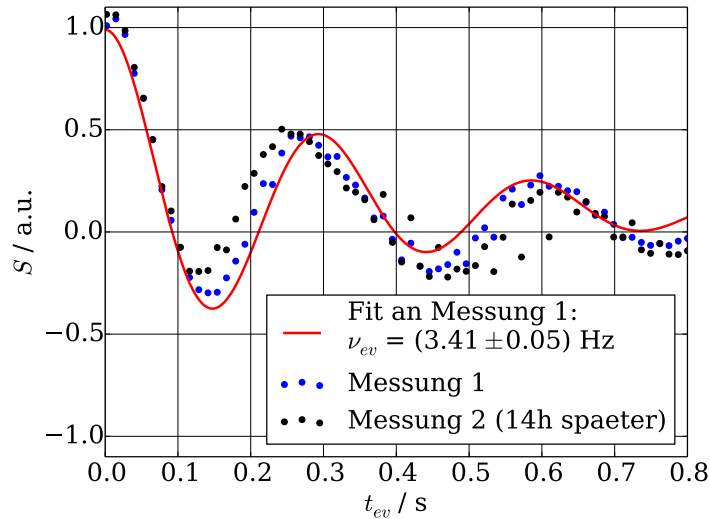


Abbildung 25: Kleinstes bisher erreichtes Evolutionsfeld: $\nu_{ev} = 3,4$ Hz. Winkel zwischen Polarisations- und Evolutionsfeld: $\alpha_N = 65^\circ$. Probe: Tetradekan ($T_1 \approx 1,23$ s bei 298 K), Fit mit Gl. (3.3) mit festem T_1 .

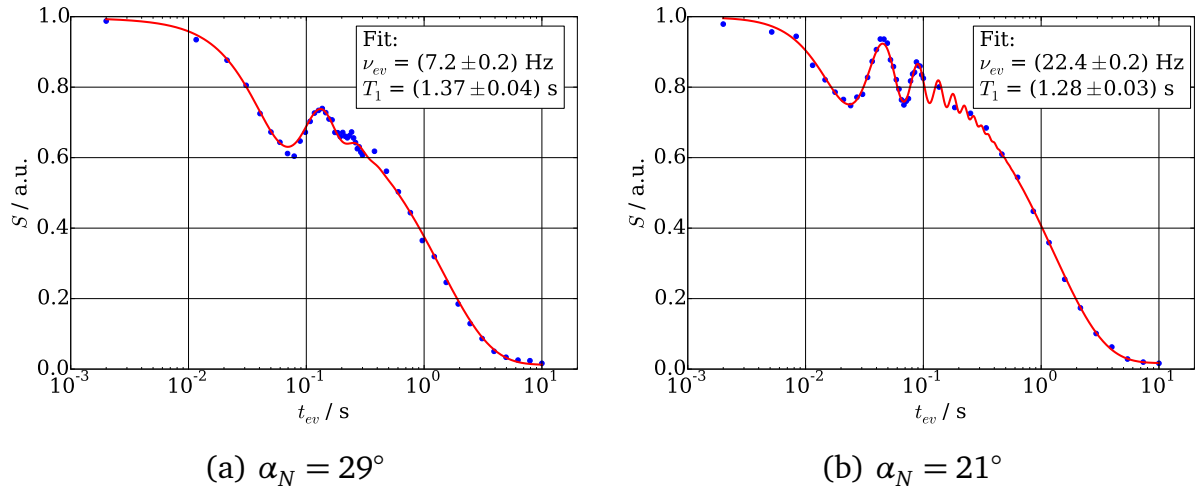
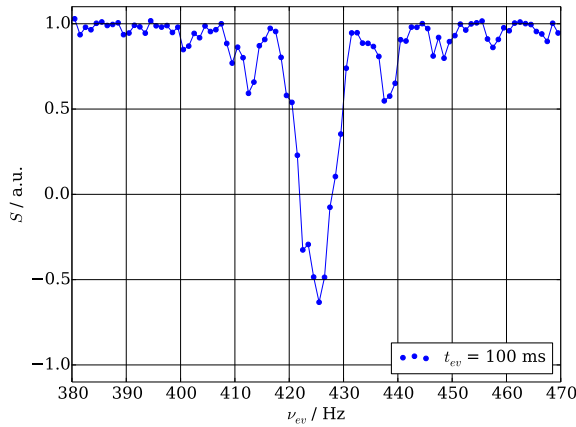


Abbildung 26: Simultane Messung von Evolutionsfeldstärke und Spin-Gitter-Relaxationszeit an Tetradekan bei 298 K in extrem kleinen, schräg stehenden Evolutionsfeldern, Fit mit Gl. (3.3).

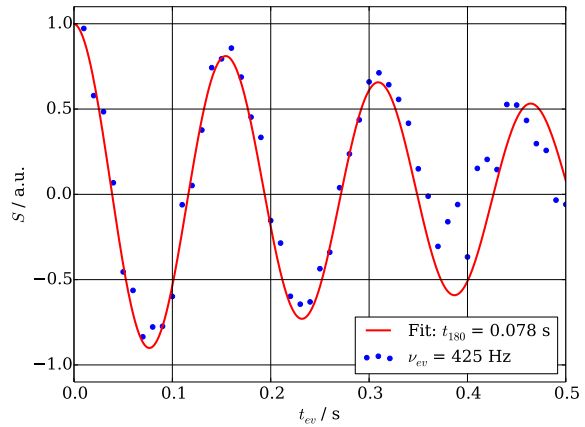
Teile aus dem Probenkopf zu entfernen, sodass die Magnetfeldinhomogenitäten kleiner als das absolute Feld sind: $(T_{2ev}^*)^{-1} = 2,2 \text{ s}^{-1} < \nu_{ev} = 3,4 \text{ Hz}$.

Theoretisch wäre es möglich, bei einer derartigen Präzession im schräg stehenden Evolutionsfeld ein Signal zu messen, ohne im Detektionsfeld ein 90° -Puls zu verwenden, sofern die Magnetisierung eine xy -Komponente am Ende der Evolutionszeit besitzt. Genauer genommen würde sich die Phase der Oszillation der Signalamplitude S um 90° von einer Kosinus- zu einer Sinus-Funktion ändern. Das Hochschalten ins Detektionsfeld und die Wartezeit, bis das Feld dann stabil ist, dauern zusammen knapp 10 ms. Dies führt zu einer völligen Dephasierung der transversalen Magnetisierung, bevor gemessen werden kann. Durch folgende Modifikationen bzw. einer Kombination dieser könnte ein solches Experiment aber realisierbar werden: (i) Die statischen Spulenpaare könnten als Gradientenspulen umgepolt werden und das Magnetfeld damit geshimmt d.h. homogener gemacht werden, (ii) der Regler der Hauptspule könnte auf ein schnelleres Hochschalten optimiert werden, (iii) es könnte ein Kern mit kleinem γ (z.B. Deuteronen) verwendet werden oder (iv) in einem viel kleineren Detektionsfeld gemessen werden.

Wie in Abb. 25 zu erkennen ist, lässt sich T_1 und ν_{ev} bei solch kleinen Feldern nicht simultan präzise messen, dazu muss $B_{ev,z}$ etwas erhöht werden. In Abb. 26 (a) sind Daten bei gleichem $\nu_{ev,\perp} = 3,0 \text{ Hz}$ aber größerem $\nu_{ev,z} = 6,5 \text{ Hz}$ gezeigt. Auf diese Weise konnte ein $T_1 = 1,37 \text{ s}$ von Tetradekan bei 298 K sowie das dazugehörige $\nu_{ev} = 7,2 \text{ Hz}$ simultan gemessen werden. Abb. 26 (b) zeigt eine zweite Simultanmessung in einem Feld von $\nu_{ev} = 22,4 \text{ Hz}$. Diese beiden Messpunkte finden sich ebenfalls in der in Abb. 29 gezeigten Relaxationsdispersion wieder.



(a) Quermessung



(b) Evolutionszeitabh. Messung

Abbildung 27: Messungen an Tetradekan bei 298 K mit einer CW-Einstrahlung von 425 Hz und ca. 300 nT Amplitude (bei eingeschalteter Regelung). (a) Quermessung mit festem $t_{ev} = 100$ ms im Bereich um 425 Hz, ein sinc-artiges Anregungsprofil ist zu erkennen. (b) Evolutionszeitabhängige Messung bei 425 Hz. Ein gedämpfter Kosinus ist zu erkennen, für Fit siehe Text.

5.1.2 Quermessung mit CW-Einstrahlung

Wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, kann das Evolutionsfeld auch über eine Quermessung mit zusätzlicher transversaler CW-Einstrahlung kalibriert werden. Abb. 27 (a) zeigt eine entsprechende Quermessung unter CW-Einstrahlung mit einer Frequenz von 425 Hz, einer Amplitude von etwa 300 nT und einer Evolutionszeit von 100 ms. Es ist nicht nur ein einzelner Dip bei dieser Frequenz zu sehen, sondern auch noch weitere bei etwas größeren und kleineren Frequenzen: Eine sinc-artige Struktur ist zu erkennen. Zusätzlich geht die Amplitude auch unter Null, die Magnetisierung wird also im Dip (teilweise) invertiert.

Die CW-Einstrahlung kann mit einem B_1 -Puls verglichen werden. Wenn das Evolutionsfeld der Einstrahlungsfrequenz entspricht: $\nu_{ev} = \nu_{CW} = 425$ Hz, so sind die Kerne in Resonanz und präzedieren um \vec{B}_{CW} im RKS. Die Evolutionszeit, welche in diesem Fall $t_{ev} = 100$ ms beträgt, entspricht der Pulslänge. Das Frequenzspektrum $B_{CW}(\nu_{ev})$ des annähernd rechteckigen Pulses kann über eine Fourier-Transformation bestimmt werden, welches einer sinc-Funktion entspricht. Der Drehwinkel der Magnetisierung ist also vom Evolutionsfeld abhängig: $\alpha_{CW}(\nu_{ev}) \propto B_{CW}(\nu_{ev})t_{ev}$ mit der Fourier-Transformierten des Pulses $B_{CW}(\nu_{ev})$. Eine exakte theoretische Beschreibung ist an dieser Stelle schwierig, da viele Faktoren wie Relaxation, Evolutionsfeldschwankungen, Dephasierung der Spins durch Magnetfeldinhomogenitäten in B_{ev} und B_{CW} sowie andere Effekte einen starken Einfluss haben.

Eine evolutionszeitabhängige Messung in der Mitte des Dips, also unter der Bedingung $\nu_{ev} = \nu_{CW} = 425$ Hz ist in Abb. 27 (b) zu finden. Hier ist die Analogie zur

einer Pulslängenmessung sehr schön zu sehen, eine exponentiell abklingende Kosinus-Funktion (ohne zusätzliche Phasenverschiebung) beschreibt den zeitlichen Verlauf der Messdaten sehr gut. Die Signalamplitude $S(t_{ev})$ ist nicht proportional zu einer Sinus-Funktion (wie bei einer Pulslängenmessung) sondern zu einer Kosinus-Funktion, da durch den 90°-Puls im Detektionsfeld immer die z -Komponente gemessen wird. Wie bei der Larmor-Präzession im vorherigen Kap. 5.1.1 beschrieben, ist der 90°-Puls immer nötig, da die transversale Komponente während der Schaltzeit dephasiert.

Die aus dem Fit bestimmte Länge eines 180°-Pulses beträgt in diesem Fall $t_{180} = 78$ ms. Das heißt, dass die Magnetisierung sich theoretisch bei der Quermessung mit $t_{ev} = 100$ ms aus Abb. 27 (a) in der Mitte des Dips schon um etwa 230° gedreht hat.

Die aus dem Fit bestimmte Zeitkonstante der exponentiellen Dämpfung $T_{CW}^* = 0,75$ s beinhaltet Relaxation sowie eine Dephasierung aufgrund von Feldinhomogenitäten in B_{ev} und B_{CW} . Da es sich bei Tetradekan bei 298 K um eine Flüssigkeit handelt, kann angenommen werden, dass $T_1 = T_2 = 1,23$ s entspricht und im Messbereich feldunabhängig ist, vgl. Kap. 5.1.4 Abb. 29. Daraus lässt sich die Zeitkonstante der Dephasierung durch Feldinhomogenitäten zu 1,8 s berechnen.

5.1.3 Quermessung ohne CW-Einstrahlung

Im FC-Magneten herrschen auch ohne zusätzliche Einstrahlung magnetische Wechselfelder, siehe Abb. 10 Kap. 3.2.1. Bei der Betrachtung dieser kann vermutet werden, dass bei der Stromnetzfrequenz von 50 Hz sowie eventuell bei deren Harmonischen von 150 Hz und 250 Hz in einer Quermessung ebenfalls Dips auftreten. Dieser Effekt konnte für längere Evolutionszeiten auch bestätigt werden, eine Beispielmessung für die zwei Evolutionszeiten $t_{ev} = 100$ ms und $t_{ev} = 400$ ms ist in Abb. 28 (a) bei ausgeschalteter und (b) bei eingeschalteter Regelung dargestellt. Als Probe wurde ebenfalls Tetradekan bei 298 K verwendet.

Bei ausgeschalteter Regelung fluktuiert die Signalamplitude unterhalb von etwa 70 Hz auf den ersten Blick fast stochastisch, dies ist nicht verwunderlich, da die Evolutionsfeldfluktuationen eine Amplitude von knapp $2\mu T \approx 80$ Hz (siehe Abb. 10) besitzen. Bei genauerem Hinsehen ist bei 50 Hz im Rauschen ein Dip zu erkennen, ein weiterer deutlicher Dip befindet sich bei 150 Hz und ein sehr kleiner bei etwa 250 Hz. Da das Evolutionsfeld (vorwiegend die z -Komponente) $B_{ev,z}$ bei ausgeschalteter Regelung um mehrere hundert Hertz driftet, wurde es anhand dieser drei Dips kalibriert. Bei der langen Evolutionszeit von $t_{ev} = 400$ ms sind ebenfalls kleine Dips bei etwa 120 Hz und 220 Hz zu erkennen, diese sind vermutlich auf einen Drift bzw. einen Sprung von $B_{ev,z}$ während der Messung zurückzuführen.

Ist die Feldregelung hingegen eingeschaltet, siehe Abb. 28 (b), so ist die Signalamplitude bei Evolutionsfeldern oberhalb von $\nu_{ev,z} = 10$ Hz konstant, was auf ein zeitlich konstantes Magnetfeld schließen lässt. Bei genauerem Hinsehen lässt sich bei $\nu_{ev,z} = 50$ Hz ein winziger Dip erkennen, bei der längeren Evolutionszeit von $t_{ev} = 400$ ms ist zusätzlich bei $\nu_{ev,z} = 150$ Hz ein Dip klar erkennbar. Die Feldregelung schafft es nicht, die Feldfluktuationen bei dieser Frequenz vollständig zu unterdrücken, was man auf zwei Ursachen zurückführen kann: Die Regelung kompensiert Fluktuationen mit höheren Frequenzen schlechter und/oder die Feldfluktuation mit 150 Hz ist am Ort der

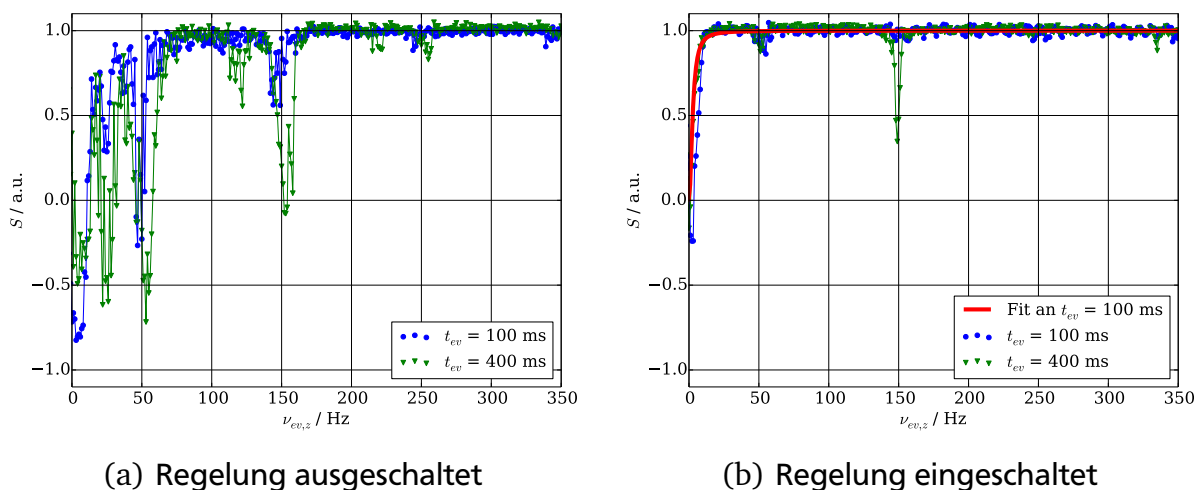


Abbildung 28: Quermessungen an Tetradekan bei 298 K mit (a) aus- und (b) eingeschalteter Regelung bei kleinen Larmor-Frequenzen mit jeweils festen $t_{ev} = 100$ ms und $t_{ev} = 400$ ms. Rot: Fit mit Formel (3.4).

Probe etwas größer als am Ort des Sensors. Dies sollte beim Messen von Proben mit einem $T_1 > 100$ ms im Feldbereich von (150 ± 3) Hz beachtet werden.

Der in rot dargestellte Fit mit Formel (3.4) an die Messdaten mit $t_{ev} = 100$ ms bei eingeschalteter Regelung liefert ein Querfeld von $\nu_{ev,\perp} = 3,0$ Hz, welches mit dem mit Larmor-Präzessionen gemessenen übereinstimmt, siehe Abb. 25 und 26 (a).

5.1.4 Relaxationsdispersion von Tetradekan

An dieser Stelle kann nun davon ausgegangen werden, dass das Evolutionsfeld präzise kalibriert sowie stabil ist. Im Folgenden soll die Stabilität nochmals durch Messungen von Spin-Gitter-Relaxation bestätigt werden.

Bei niedrig viskosen Flüssigkeiten, zu welchen Tetradekan ($C_{14}H_{30}$) oberhalb von Raumtemperatur zählt, liegen die Korrelationszeiten im Bereich von Pikosekunden und sind damit viel kürzer als eine Larmor-Periode aller in der FC NMR erreichbaren Frequenzen. Daher erwartet man eine konstante, vom Evolutionsfeld unabhängige Spin-Gitter-Relaxationsrate. Auch die durch die intermolekulare Relaxation verursachte Abhängigkeit bei kleinen Frequenzen ist bei solch großen Diffusionskoeffizienten nicht mehr messbar. In Abb. 29 ist die gemessene Relaxationsrate T_1^{-1} von Tetradekan bei 298 K und 353 K in einem Evolutionsfeldbereich von 10 Hz bis 30 MHz gezeigt.

Ist die Magnetfeldregelung bei kleinen Feldern eingeschaltet, so ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit wie erwartet im gesamten Feldbereich bei beiden Temperaturen konstant: $T_1 = (1,23 \pm 0,03)$ s bei 298 K und $T_1 = (3,49 \pm 0,10)$ s bei 353 K. Die beiden Messpunkte der Simultanmessungen von T_1 und ν_{ev} (Abb. 26) sind ebenfalls eingefügt und stimmen mit den anderen Daten überein.

Bei ausgeschalteter Regelung wird die gemessene Relaxationsrate unterhalb von ca. 170 Hz um bis zu zwei Größenordnungen größer, durch die Quermessung in Abb. 28 (a) sind jedoch Artefakte zu erwarten. In diesem Fall präzedieren die Spins um ein

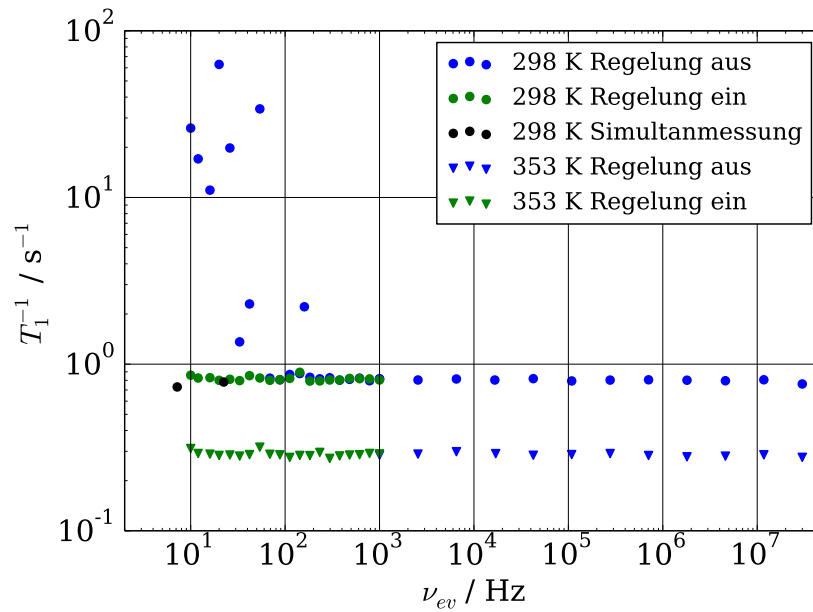


Abbildung 29: Spin-Gitter-Relaxationsraten von Tetradekan gemessen mit eingeschalteter (grün) und ausgeschalteter Regelung (blau). Wie in einer Flüssigkeit bei hohen Temperaturen erwartet, ist keine Dispersion vorhanden. Die beiden Datenpunkte aus den Simultanmessungen (Abb. 26) sind ebenfalls eingefügt (schwarz).

in Stärke und Richtung fluktuierendes Evolutionsfeld. Durch Inhomogenitäten findet jeweils für die momentane Richtung des Feldes eine (teilweise) Dephasierung der Spins statt und die Magnetisierung nimmt durch diesen Effekt auch ohne Relaxation ab. Eine detaillierte Beschreibung dieses Effektes findet sich in [25].

Diese Messung an Tetradekan soll die Zuverlässigkeit der Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsrate bei extrem kleinen Magnetfeldern und auch relativ langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Sekundenbereich bei eingeschalteter Magnetfeldregelung zeigen. Bei ausgeschalteter Regelung scheinen die gemessenen Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei Evolutionsfeldern $\nu_{ev} > 170$ Hz zu stimmen, da aber Drifts und Sprünge des Evolutionsfeldes von bis zu wenigen hundert Hertz vorkommen, kann die Evolutionsfeldstärke unterhalb von etwa 1 kHz nicht exakt kalibriert werden.

5.1.5 Relaxationsdispersion von Wasser

Wasser ist, verglichen mit Tetradekan, bei gleicher Temperatur noch weniger viskos, unter diesem Gesichtspunkt ist hier ebenfalls keine Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate in dem mit der FC NMR zugänglichen Messbereich zu erwarten. Wie aber in Abb. 30 zu erkennen, ist dies bei Wasser nicht erfüllt. Je nach Temperatur steigt die Relaxationsrate unterhalb von wenigen Kilohertz um etwa 30 % an. Dies ist zwar nur ein kleiner Effekt, aber er ist signifikant, da der statistische Fehler der Messdaten weniger als 5 % beträgt.

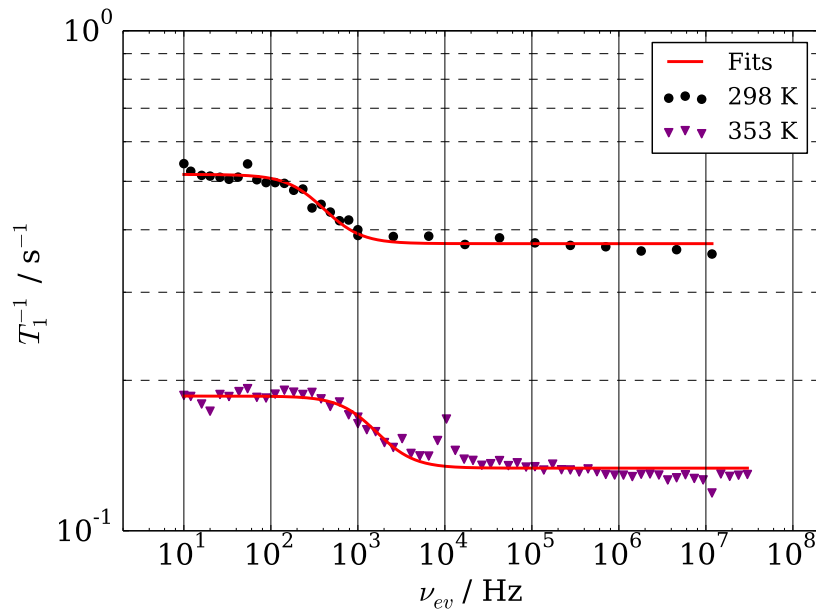


Abbildung 30: Spin-Gitter-Relaxationsraten von destilliertem Wasser mit eingeschalteter Regelung gemessen. Anders als in einer Flüssigkeit bei „hohen“ Temperaturen erwartet, ist Dispersion bei kleinen Frequenzen vorhanden. Diese wird durch Protonenaustausch hervorgerufen, siehe Text. Rot: Fit mit Gl. (5.1).

Der Grund für den Anstieg der Relaxationsrate ist ein Protonenaustausch zwischen den Wassermolekülen. 0,038 % der Wassermoleküle bestehen aus einem ^{17}O Sauerstoffisotop, welches einem Kernspin von $I = \frac{5}{2}$ besitzt, der Rest besteht aus den anderen beiden stabilen Isotopen ^{16}O und ^{18}O , welche keinen Kernspin besitzen. Die Protonen, die mit einem ^{17}O ein Molekül bilden, wechselwirken über J -Kopplung mit diesem, da sich diese Wechselwirkung durch molekulare Bewegung nicht heraus mittelt. Durch den Protonenaustausch entsteht nun eine Fluktuation dieser Wechselwirkung zwischen Protonen und ^{17}O -Kernen, welche einen Beitrag zur Spektraldichte der Protonen bei kleinen Frequenzen liefert.

Dieser Effekt wurde bereits von Graf, Noack und Béné in den 1980er Jahren bei FC NMR-Messungen an Wasser beobachtet und veröffentlicht [53,103]. In einem einfachen Modell [53] setzt sich die gesamte Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega_{ev})$ aus der Summe einer konstanten Relaxationsrate $T_1'^{-1}$ und einer Lorentz-förmigen Spektraldichte, welche den Protonenaustausch beschreibt, zusammen:

$$\frac{1}{T_1(\omega_{ev})} = \frac{1}{T_1'} + \frac{\tau_{ex} \langle \delta_i^2 \rangle}{1 + \tau_{ex}^2 (\langle \delta_i^2 \rangle + \omega_{ev}^2)}. \quad (5.1)$$

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1'^{-1}$ beschreibt die schnelle Bewegung der Wassermoleküle (ohne Protonenaustausch) und ist deshalb im gemessenen Frequenzbereich konstant. τ_{ex} ist die Zeitkonstante für den Protonenaustausch mit ^{17}O Kernen und $\langle \delta_i^2 \rangle$ die mittlere quadratische Wechselwirkung zwischen den ^1H und ^{17}O Kernen.

	T / K	T_1' / s	$T_1^{\text{lit}} / \text{s}$ [104]	$\tau_{\text{ex}} / \mu\text{s}$	$\langle \delta_i^2 \rangle / \text{s}^{-2}$
[53]	283	1,92	2,20	430	406
Diese Arbeit	298	$2,67 \pm 0,03$	3,37	423 ± 38	333 ± 32
[53]	310	3,66	$\approx 4,4$	260	331
Diese Arbeit	353	$7,49 \pm 0,06$	9,10	106 ± 12	498 ± 57
[53]	353	6,31	9,10	140	313

Tabelle 2: Fitergebnisse aus Abb. 30 für Protonenaustausch von reinem Wasser mit Gl. (5.1) verglichen mit den Werten aus [53]. T_1' : Spin-Gitter-Relaxationsrate aufgrund der Molekülbewegung, τ_{ex} : Protonenaustauschzeit, $\langle \delta_i^2 \rangle$: Mittlere quadratische Wechselwirkung von ^1H und ^{17}O . Zum weiteren Vergleich: Relaxationsraten T_1^{lit} von Wasser aus [104].

Die Ergebnisse der Fits mit Gl. (5.1) an die Daten der beiden gemessenen Temperaturen decken sich relativ gut mit denen aus [53] und werden in Tab. 2 miteinander verglichen. Dazu muss beachtet werden, dass die maximale Erhöhung der Relaxationsrate durch den Protonenaustausch nur etwa 30 % beträgt. Neben den angegebenen, aus dem Fit bestimmten statistischen Unsicherheiten besteht eine weitaus größere Unsicherheit durch experimentelle Faktoren wie z.B. der Reinheit der Probe. Paramagnetische Verunreinigungen, wie z.B. in Wasser gelöster Sauerstoff, erhöhen die Relaxationsrate. Beim Vergleich von T_1' mit Literaturdaten T_1^{lit} aus [104] ist zu sehen, dass die in [53] bestimmte Relaxationszeit kleiner ist als die aus [104]: $T_1' < T_1^{\text{lit}}$, was vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die in Darmstadt gemessenen T_1' liegen zwischen den beiden Werten, was auf weniger Verunreinigungen schließen lässt.

Bei einem genauem Vergleich der Daten in Abb. 30 mit dem Fit fällt auf, dass die Relaxationsrate bei beiden gemessenen Temperaturen auch oberhalb eines Evolutionsfeldes von $\nu_{ev} \gtrsim 10 \text{ kHz}$ leicht vom Fit abweicht. Intermolekulare Relaxation durch Diffusion kann ausgeschlossen werden, da der Diffusionskoeffizient von Wasser zu hoch ist. Da die Abweichungen kleiner als 5 % sind, sollten diese nicht überinterpretiert werden. Die in [53] abgebildeten Relaxationszeiten sind alle in einem viel engeren Frequenzbereich ($50 \text{ Hz} \leq \nu_{ev} \leq 50 \text{ kHz}$) mit nur wenigen Datenpunkten gemessen, sodass ein derartig geringer Effekt nicht sichtbar wäre.

Der kleine Peak in den bei 353 K gemessenen Relaxationsraten bei etwa 10 kHz könnte auf einer Einstrahlung magnetischer Wechselfelder beruhen. Diese können durch Strahlung von mit 10 kHz getakteten Schaltnetzteilen auf PWM-Basis entstehen. Da die Relaxationsrate insgesamt sehr klein ist, reichen schon winzige Magnetfeldschwankungen aus, um diese zu erhöhen, vgl. Kap. 5.1.4.

Insgesamt eröffnet sich mit der Erweiterung des FC-Relaxometers zu extrem kleinen Frequenzen die Möglichkeit, langsame Prozesse, wie auch Protonenaustausch in Wasser, zu messen. Über eine Erweiterung von Gl. (5.1), wie sie auch in [103] zu finden ist, lässt sich daraus bei bekannter Austauschzeit auch die Isotopenhäufigkeit NMR-aktiver Kerne bestimmen.

5.1.6 Limitierungen extrem kleiner Evolutionsfelder in der FC NMR

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Spin-Gitter-Relaxation bei eingeschalteter Regelung ab einer Larmor-Frequenz für Protonen von nur 10 Hz aufwärts in unserem FC-Magneten routinemäßig gemessen werden kann, mit Simultanmessungen von T_1 und ν_{ev} sind auch Messungen unterhalb von 10 Hz möglich. Bei ausgeschalteter Regelung liegt die untere Grenze bei etwa 1 kHz, da das Evolutionsfeld um bis zu wenige hundert Hertz driftet.

Liegt die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in der Größenordnung der Schaltzeit von wenigen Millisekunden oder ist sie sogar kleiner, so relaxiert schon ein Großteil der Kernspins und die Anfangsamplitude der Magnetisierungskurve nimmt ab. Ist die Relaxation nicht monoexponentiell, so relaxieren mehr „schnelle“ als „langsame Spins“ während der Schaltzeit, dies lässt die Magnetisierungskurve „exponentieller“ aussehen und das daraus bestimmte mittlere T_1 wird länger. In diesem Fall kann es sinnvoll sein, die Magnetfeldregelung auch unterhalb von 1 kHz auszuschalten, um den Schaltgang zu beschleunigen. Dabei muss beachtet werden, dass das Evolutionsfeld driftet. Daher sollte unter diesen Umständen ausschließlich mit Simultanmessungen im schräg stehenden Evolutionsfeld gearbeitet werden, damit das Evolutionsfeld zuverlässig kalibriert ist.

5.2 Polymerdynamik

In diesem Kapitel sind die aktuellen Ergebnisse der Untersuchung der Dynamik linearer Polymerschmelzen am Beispiel von PB und PDMS dargestellt. Wie bereits in Kap. 4.2.1 beschrieben, ist die FC NMR alleine nicht in der Lage alle Regime des TR-Modells für langkettige Polymere abzudecken. Durch die Kombination dieser Methode mit der SFG NMR ist es gelungen, das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ über neun Dekaden in der Zeit zu messen und dabei vier unterschiedliche Regime zu identifizieren [20].

5.2.1 Untersuchung der Polymerdynamik mit FC NMR

Im Folgenden sind als erstes die Ergebnisse aus den FC NMR-Messungen der untersuchten Polymere PB und PDMS beschrieben, dabei handelt es sich um die bereits in [19] und [20] publizierten Daten. Die Auswertung dieser sowie die Messungen bei tiefen Temperaturen sind zum Großteil in Bayreuth durchgeführt worden.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass alle Magnetisierungskurven monoexponentiell ausgewertet wurden, auch wenn es in kleineren Evolutionsfeldern (bei höheren Relaxationsraten) leichte Abweichungen vom exponentiellen Verhalten gibt. Diese Abweichungen könnten z.B. durch dynamische Heterogenitäten entlang der Polymerkette entstehen, bei nicht zu hohen Relaxationsraten sorgen Effekte wie die Spin-Diffusion für eine Mittelung der Rate. Die Abweichungen der Messdaten vom exponentiellen Fit finden sich bei langen Evolutionszeiten, sodass die Anfangssteigung vom Fit gut beschrieben wird. Die Anfangssteigung einer Magnetisierungskurve entspricht ebenfalls dem Mittel der Relaxationsraten [105]. Eine exakte Auswertung der Anfangssteigung ist bei schneller Relaxation leider nicht möglich, da während der Schaltzeit des Magnetfeldes ein Teil der Magnetisierung bereits relaxiert.

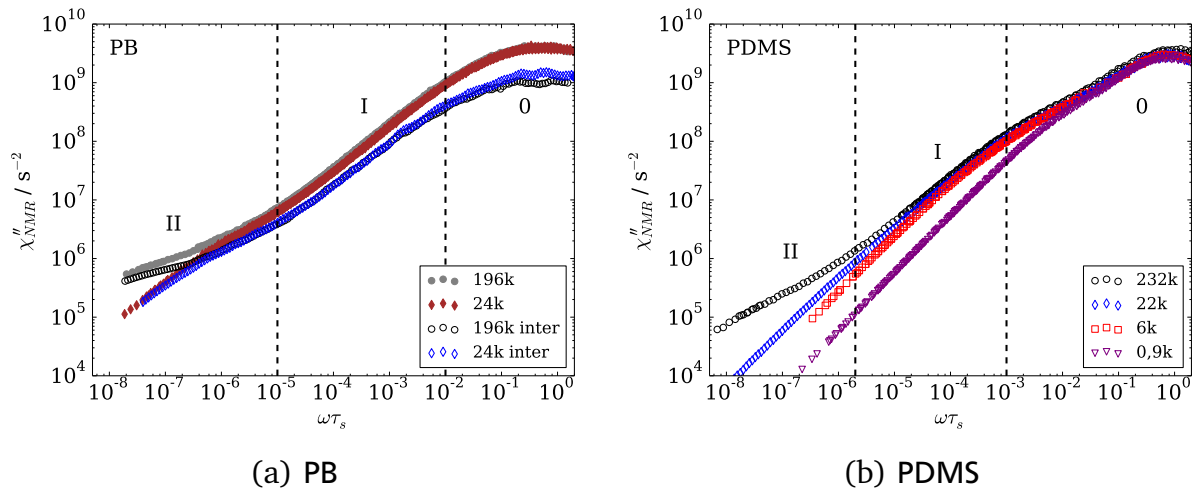


Abbildung 31: Masterkurven der NMR-Suszeptibilität aus FC-Messungen, der intermolekulare Anteil wurde mithilfe einer Isotopenverdünnungsreihe bestimmt. Vertikale Linien: Angedeutete Übergänge zwischen den Regimen des TR-Modells. (a) χ''_{NMR} und $\chi''_{NMR,inter}$ von Polybutadien und (b) $\chi''_{NMR,inter} \approx \chi''_{NMR}$ von Polydimethylsiloxan.

Ebenfalls erwähnt werden muss, dass alle in dieser Arbeit gezeigten und bisher veröffentlichten Daten an Polymeren noch mit einem Vorgänger der hier vorgestellte Magnetfeldregelung gemessen wurden, welche nur die z-Komponente des Feldes regelt [57].

Mithilfe einer Isotopenverdünnungsreihe konnte die intra- und die intermolekulare Relaxation getrennt werden, die intramolekulare Relaxation wurde dabei durch ^2H FC NMR Messungen nochmals bestätigt. Im Falle von PDMS dominiert die intermolekulare Relaxation fast im gesamten Frequenzbereich, sodass $T_{1,inter}^{-1} \approx T_1^{-1}$ ist. Für weitere Details sei auf [19] verwiesen. In Abb. 31 sind die Masterkurven der NMR-Suszeptibilität $\chi''_{NMR} = \omega T_1^{-1}$ gegen die auf die segmentale Korrelationszeit normierte Frequenz $\omega\tau_s$ aufgetragen.

Im Fall von PB (a) ist sowohl $\chi''_{NMR,inter}$ als auch χ''_{NMR} für die Molekulargewichte 24 kg mol^{-1} und 196 kg mol^{-1} dargestellt. In beiden Fällen dominiert bei hohen Frequenzen die intramolekulare Relaxation: $\chi''_{NMR,inter} \ll \chi''_{NMR}$, während bei den kleinsten gemessenen Frequenzen die intermolekulare Relaxation dominant ist: $\chi''_{NMR,inter} \approx \chi''_{NMR}$. Für beide Molekulargewichte sind die Bereiche 0, I, II des TR-Modells zu erkennen, wobei Bereich II für das geringere Molekulargewicht nur schwach ausgeprägt ist und die Dynamik bei kleinen Frequenzen in die terminale Relaxation übergeht.

Für PDMS (b) ist $\chi''_{NMR,inter} \approx \chi''_{NMR}$ [19], sodass nicht zwischen inter- und intramolekularer Relaxation unterschieden werden muss. Dieser Effekt ist auf die schnelle Rotation der Methylgruppen zurückzuführen, welche die intramolekulare Wechselwirkung reduziert. Auch hier sind beim höchsten Molekulargewicht von 232 kg mol^{-1} die Regime 0, I und II zu erkennen, bei den beiden mittleren Gewichten von 22 kg mol^{-1} und 6 kg mol^{-1} knicken die Daten schon vor dem Übergang von I zu II in die terminale

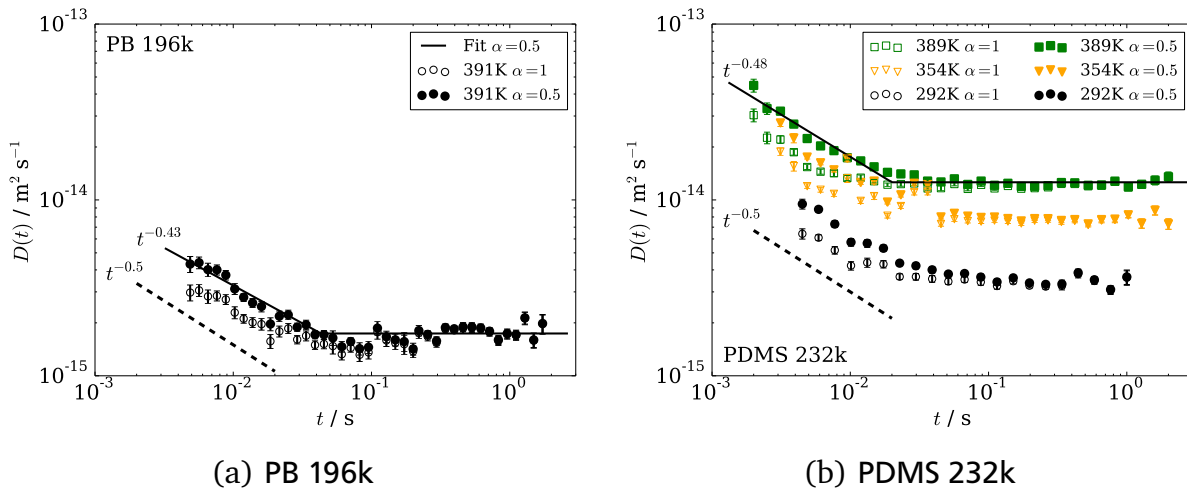


Abbildung 32: Mit der SFG NMR gemessene, zeitabhängige Diffusionskoeffizienten von (a) PB 196k und (b) PDMS 232k ausgewertet nach Gl. (2.60) für die erwarteten Exponenten $\alpha = 0,5$ und $\alpha = 1$ der Regime III und IV des TR-Modells.

Relaxation ab. Beim kleinsten Molekulargewicht mit $0,9 \text{ kg mol}^{-1}$ ist so gut wie keine Polymerdynamik mehr zu beobachten.

Regime 0 zeigt im Fall von PDMS eine Schulter, welche bei PB nicht zu sehen ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist ein spätes Einsetzen der Rouse-Dynamik: Die kürzeste Rouse-Zeit, also die Dynamik eines einzelnen Kuhn-Segments, scheint deutlich länger als die strukturelle Relaxationszeit τ_s zu sein.

5.2.2 Untersuchung der Polymerdynamik mit SFG NMR

Mit der FG NMR können apparente, zeitabhängige Diffusionskoeffizienten $D(t)$ auf im Vergleich zur FC NMR langen Zeitskalen von Millisekunden bis Sekunden gemessen werden. In den meisten Fällen wird mit der FG NMR der normale, zeitunabhängige Diffusionskoeffizient D (Bereich IV des TR-Modells) gemessen. Durch die Verwendung extrem großer, statischer Feldgradienten lässt sich auch Diffusion auf kürzeren Zeitskalen beobachten.

In Abb. 32 ist $D(t)$ für die beiden langkettigen Polymere (a) PB 196k und (b) PDMS 232k dargestellt. Die experimentellen Details finden sich in Kap. 3.6.1, wobei für die Auswertung der Magnetisierungskurven Gleichung (2.60) für anomale Diffusion verwendet wurde. Da ein Fit mit freiem Powerlaw-Exponenten α nicht möglich war, vgl. Abb. 23, wurden die für die Bereiche III und IV erwarteten Werte $\alpha = 0,5$ und $\alpha = 1$ verwendet.

Bei langen Zeiten ist $D(t)$ konstant, unterhalb von einigen zehn Millisekunden wird eine Zeitabhängigkeit sichtbar. Dieser Effekt zeigt sich bei beiden Proben sowie bei allen gemessenen Temperaturen und kann auf den Übergang von Bereich III zu IV des TR-Modells zurückgeführt werden. Im Bereich IV liegen die Datenpunkte aus den Fits mit $\alpha = 0,5$ und $\alpha = 1$ exakt aufeinander, in Bereich III weichen sie dann leicht, aber

systematisch ab. Für die Auswertung mit $\alpha = 0,5$ ist ungefähr $D(t) \propto t^{-0,5}$, wie vom TR-Modell vorhergesagt. An dieser Stelle sollte angemerkt sein, dass die Steigung vom verwendeten α abhängt. Dieser Effekt ist aber gering, was beim Vergleich der Daten, welche mit $\alpha = 0,5$ und $\alpha = 1$ ausgewertet wurden, zu sehen ist. Der Diffusionskoeffizient unterscheidet sich in diesem Fall maximal um einen Faktor zwei bei den kürzesten gemessenen Zeiten.

Ebenfalls sollte angemerkt sein, dass Spindiffusion stattfindet und möglicherweise als molekulare Diffusion interpretiert werden könnte. Um dies zu umgehen, sind nur Daten von Temperaturen gezeigt, bei denen der Langzeitdiffusionskoeffizient proportional zur inversen segmentalen Korrelationszeit ist: $D \propto \tau_s^{-1}$, d.h. eine Skalierung analog zu den Masterkurven der FC-Daten ist möglich.

5.2.3 Untersuchung der Polymerdynamik mit einer Kombination aus FC und SFG NMR

Für die Kombination der aus den beiden Messmethoden FC und SFG NMR gewonnenen Daten wird jeweils das segmentale mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ berechnet. Diese aufwendige Analyse der Daten wurde ebenfalls in Bayreuth durchgeführt.

Die mit der FC NMR gemessenen intermolekularen Relaxationsdispersionen wurden bereits in [19] mit der analytischen Formel (2.34) in $\langle r^2(t) \rangle$ umgerechnet, für die folgende Analyse wurde Gl. (2.33) genutzt und die Fourier-Transformation numerisch durchgeführt [20]. Dies hat den Vorteil, dass neben dem Faktor δ_r in Gl. (2.33) keine weitere, von α abhängige Funktion enthält. Das aus Masterkurven gewonnene $\langle r^2(t) \rangle$ erstreckt sich über einen Bereich von etwa einer Nanosekunde bis zu wenigen Millisekunden, entspricht also den Regimen I und II des TR-Modells. Daher wurde der numerische Faktor δ_r aus dem Mittelwert $\alpha = \frac{3}{8}$ der für die beiden Regime vorhergesagten Exponenten berechnet. Eine weitere Annahme ist, dass das relative mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \tilde{r}^2(t) \rangle$ doppelt so groß wie das absolute ist: $\langle r^2(t) \rangle = 0,5 \langle \tilde{r}^2(t) \rangle$, siehe Kap. 2.4.2.

Die mit der SFG NMR gemessenen Diffusionskoeffizienten werden direkt mit der Beziehung $\langle r^2(t) \rangle = 6D(t)t$ umgerechnet und decken einen Zeitbereich von einigen Millisekunden bis zu wenigen Sekunden ab. Dabei wurde zur Auswertung der Magnetisierungskurven der Parameter $\alpha = 0,5$ in Gl. (2.60) für den gesamten Zeitbereich verwendet, da in Regime IV die Diffusionskoeffizienten nicht von der Wahl von α abhängen, siehe Abb. 32.

In Abb. 33 ist $\langle r^2(t) \rangle$ gegen die Zeit für (a) PB und (b) PDMS aufgetragen. Für die jeweils höchsten Molekulargewichte von etwa 200 kg mol^{-1} beider Polymere sind vier verschiedene Powerlaws zu beobachten, welche den Regimen I-IV des TR-Modells entsprechen. Der Übergang von Regime III zu IV liegt genau in der Lücke zwischen den beiden Methoden. Die Daten aus den beiden verschiedenen Messmethoden passen sogar auf absoluter Skala sehr gut zusammen und die Exponenten der vier Regime sind nahe den Vorhergesagten.

Das nächst geringere Molekulargewicht von gut 22 kg mol^{-1} bei PDMS durchläuft noch das gesamte Rouse-Regime und knickt direkt danach in die freie Diffusion ab, ähnlich wie es für ein Molekulargewicht erwartet wird, welches in der Größenordnung

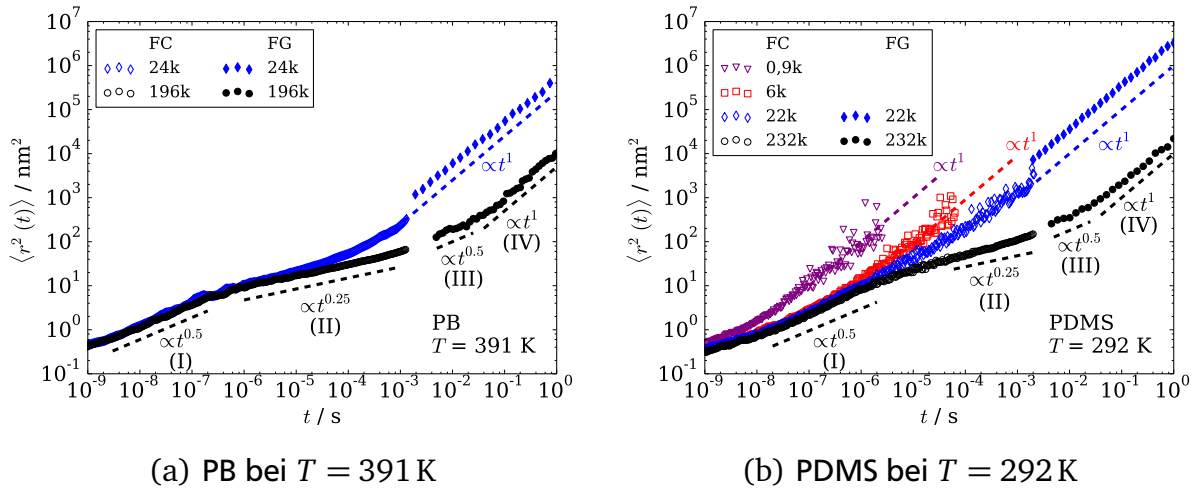


Abbildung 33: Segmentales mittleres Verschiebungsquadrat von (a) PB und (b) PDMS verschiedener Molekulargewichte. Gestrichelte Linien: Erwartete Power-laws des TR-Modells.

von $M_e = 12 \text{ kg mol}^{-1}$ [36] liegt. Bei PB ist $M_e = 2 \text{ kg mol}^{-1}$ [36] und ein Abknicken von Regime I zu II kann daher für die Probe mit einem Molekulargewicht von 22 kg mol^{-1} noch beobachtet werden, wobei dieses Regime nicht sehr ausgeprägt ist und die FC Daten auch in diesem Fall schon in die freie Diffusion übergehen.

Bei diesen Molekulargewichten von gut 20 kg mol^{-1} gibt es für beide Polymere einen vertikalen Versatz zwischen den mit FC und SFG NMR gemessenen Daten, dieser entspricht etwa einen Faktor drei bis vier. Die mit der SFG NMR gewonnen $\langle r^2(t) \rangle$ liegen alle im Regime der freien Diffusion, hängen also nicht wie bei den hohen Molekulargewichten von α ab. Aus diesem Grund sind die SFG-Daten absolut und der Versatz muss von der Auswertung der FC-Daten kommen und kann folgende mögliche Ursachen haben: (i) Die FC-Daten beruhen auf der Verwendung von Masterkurven und einer Skalierung mit τ_s . Eine Verschiebung auf der Zeitachse ist möglich, falls FTS nicht perfekt erfüllt ist. (ii) Die Wahl des numerischen (vom jeweiligen Powerlaw abhängigen) Faktors δ_r in Gl. (2.33) hat einen schwachen Einfluss (maximal einen Faktor zwei) auf die absoluten Ergebnisse. (iii) Bei subdiffusiver Dynamik ist die Annahme $\langle r^2(t) \rangle = 0,5 \langle \tilde{r}^2(t) \rangle$ nicht mehr streng erfüllt, was ebenfalls zu einer vertikalen Verschiebung von $\langle r^2(t) \rangle$ führt. (iv) Dasselbe gilt für die Annahme eines Gauß'schen Propagators in Gl. (2.23). (v) Schnelle dynamische Prozesse wie der β -Prozess oder die Rotation der Methylgruppen bei PDMS könnten die Ergebnisse ebenfalls leicht beeinflussen.

Bei weiterer Reduktion des Molekulargewichtes knickt $\langle r^2(t) \rangle$ im Falle von PDMS mit 6 kg mol^{-1} vor dem Ende von Regime I in die freie Diffusion ab. Das ebenfalls gemessene Molekulargewicht von $0,9 \text{ kg mol}^{-1}$ ist so klein, dass es keine Polymerdynamik mehr zeigt.

In Abb. 34 ist schließlich ein direkter Vergleich zwischen PB und PDMS mit dem jeweils höchsten Molekulargewicht von etwa 200 kg mol^{-1} bei der höchsten im Gradienten gemessenen Temperatur von etwa 390 K gezeigt. Der Übergang von Bereich I

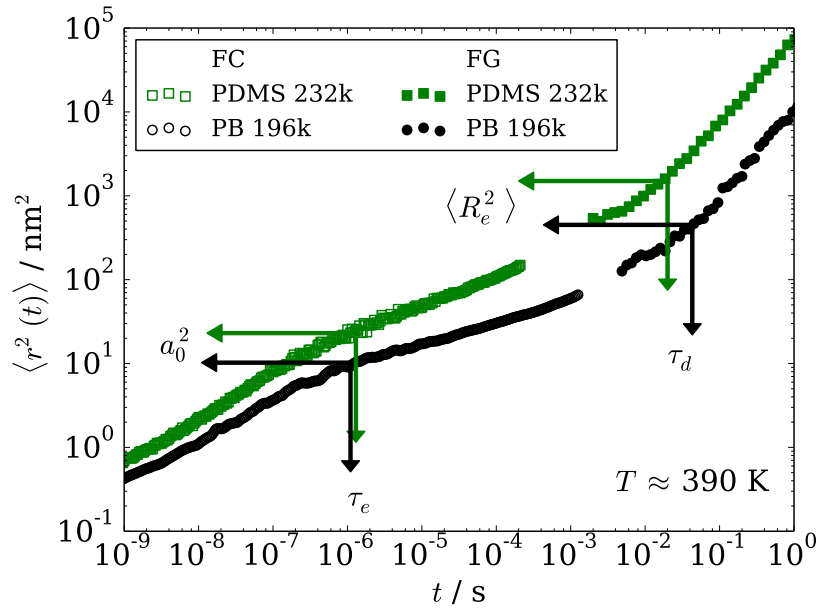


Abbildung 34: Mittleres Verschiebungsquadrat von PB 196k und PDMS 232k bei einer Temperatur von etwa 390 K, analog zu Abb. 33. Die vertikalen Pfeile bei τ_e und τ_d geben den Übergang von Bereich I zu II bzw. III zu IV an. An diesen Stellen entspricht $\langle r^2(\tau_e) \rangle = a_0^2$ dem Röhrendurchmesser bzw. $\langle r^2(\tau_d) \rangle = \langle R_e^2 \rangle$ dem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand.

zu II geschieht bei der Entanglement-Zeit $\tau_e \approx 1 \mu\text{s}$, welche für beide Polymere etwa gleich ist. Die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats bei dieser Zeit entspricht dem Röhrendurchmesser: $\langle r^2(\tau_e) \rangle^{0,5} = a_0$, dieser ist für PDMS größer als für PB. Bei der terminalen Relaxationszeit bzw. der sogenannten Disengagement-Zeit τ_d von einigen zehn Millisekunden ist der Übergang von Bereich III zu IV. Dieser scheint bei beiden Polymeren auch fast gleich zu sein, lediglich ein Faktor zwei liegt dazwischen. Bei dieser Zeit entspricht $\langle r^2(\tau_d) \rangle = \langle R_e^2 \rangle$, dem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand, welcher für PDMS fast eine Dekade größer ist.

Im Fall von PB 196k bei $T \approx 390 \text{ K}$ ist der Röhrendurchmesser $a_0 = 3,2 \text{ nm}$, was mit den in der Literatur zu findenden Werten aus der Rheologie von $a_0 = 3,2 \text{ nm}$ [106] und $a_0 = 4,4 \text{ nm}$ [107] gut übereinstimmt. Bei PDMS 232k ist $a_0 = 4,8 \text{ nm}$, dieser Wert ist etwas kleiner als die Werte, welche mit Rheologie $a_0 = 7,9 \text{ nm}$ [107] und mit Neutronenstreuung $a_0 = 7,2 \text{ nm}$ [108] bestimmt wurden. Der mittlere End-zu-End-Abstand $\langle R_e^2 \rangle$ bei $T \approx 390 \text{ K}$ kann aus den SFG-Experimenten mit 450 nm^2 für PB 196k und mit 1500 nm^2 im Fall von PDMS 232k abgeschätzt werden. Mit der Kleinwinkelneutronenstreuung wurden für diese beiden Polymere Werte von 1700 nm^2 und 1100 nm^2 [107] gemessen. Für PDMS 232k gibt es eine gute Übereinstimmung, bei PB 196k ist diese etwas weniger gut. An dieser Stelle sollte angemerkt sein, dass die Unsicherheiten etwa einen Faktor zwei betragen und dass die Kleinwinkelneutronenstreuung auf die Struktur der Polymere empfindlich ist, wobei die SFG NMR auf die dynamische Größe $D(t)$ sensitiv ist.

Ein ausführlicher Vergleich der temperaturabhängigen Zeitkonstanten der segmentalen Relaxation τ_s , der Entanglement-Zeiten τ_e und der Disengagement-Zeiten τ_d findet sich in [20] für PB und PDMS für jeweils verschiedene Molekulargewichte.

5.3 Lithium-Ionen Dynamik in metallischem Lithium

Eine weitere Anwendung der FC NMR ist die Untersuchung der Ionendynamik in Festkörpern wie z.B. Lanthanfluorid mit ^{19}F FC NMR [49]. Als Energiespeicher werden heutzutage Lithium-Akkumulatoren in vielen Bereichen eingesetzt, um deren Eigenschaften weiter zu verbessern, ist ein Verständnis der Ionendynamik in komplexen Materialien nötig, worüber die ^7Li FC NMR Aufschlüsse liefern kann.

An dieser Stelle soll die Methode ^7Li FC NMR durch die Untersuchung der Lithium-Ionendynamik eines einfachen Systems getestet werden, die Motivation dieses Projektes kommt von der Gruppe von Paul Heitjans, Universität Hannover. Dazu wurden ^7Li FC NMR-Messungen an metallischem Lithium, einem bereits mit diversen Methoden gut untersuchten System, durchgeführt. Anzumerken ist, dass die gemessenen Relaxationsraten bereits publiziert sind [25], aber im Rahmen dieser Publikation nicht quantitativ ausgewertet wurden.

Bis jetzt existiert meines Wissens nur eine weitere Veröffentlichung von Messer und Noack aus dem Jahre 1974 [109], in der metallisches Lithium mit ^7Li FC NMR untersucht wurde. Für diese Veröffentlichung sind Relaxationsraten lediglich in wenigen Magnetfeldern oberhalb von 450 kHz gemessen worden, eine Auswertung wurde ebenso nur im Rahmen der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit T_1 im konstanten Magnetfeld für verschiedene Modelle durchgeführt.

Im Folgenden sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen, frequenzabhängigen Relaxationsraten mit verschiedenen Methoden ausgewertet und diese untereinander sowie mit der Literatur verglichen. Da es sich bei metallischem Lithium um ein bereits gut untersuchtes System handelt, wird im Folgenden versucht, möglichst wenige Annahmen bzw. möglichst allgemeine Modelle dafür zu benutzen. Dabei werden gezielt Effekte vernachlässigt, wie sie durch die Kristallstruktur, korrelierte Bewegung, dem Doppelleerstellenmechanismus oder der Anwesenheit von ^6Li hervorgerufen werden.

Metallisches Lithium liegt in einem kubisch raumzentrierten Kristall vor. Durch Leerstellen im Kristall können sich die Li-Ionen bewegen, dies moduliert die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ^7Li -Ionen und führt zur Spin-Gitter-Relaxation. Obwohl es sich bei ^7Li um einen Spin- $\frac{3}{2}$ -Kern handelt, kann die Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung im kubischen Kristall vernachlässigt werden [110]. Die direkte Wechselwirkung zwischen Kernspins und Elektronenspins führt jedoch zu einem weiteren Relaxationsmechanismus, der sogenannten Korringa-Relaxation. Diese Relaxationsrate ist im beobachteten Frequenzbereich konstant und skaliert linear mit der Temperatur, siehe Kap. 2.3.6.

In Abb. 35 ist die frequenzabhängige Relaxationsrate von ^7Li für verschiedene Temperaturen aufgetragen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass alle Magnetisierungskurven monoexponentiell ausgewertet wurden, da eine Auswertung analog zu Gl. (2.11)

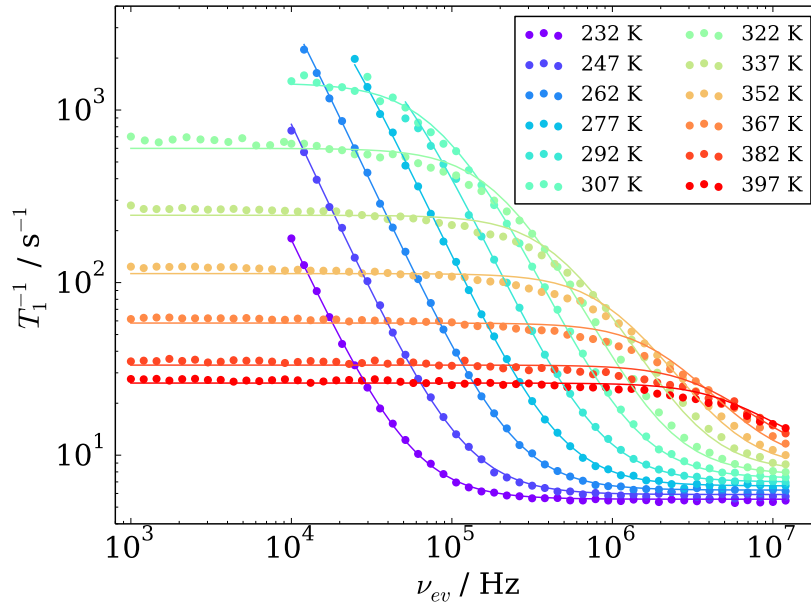


Abbildung 35: Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium bei verschiedenen Temperaturen samt globalem Fit nach Gl. (5.2) für die Relaxation durch isotrope Diffusion plus Korringa-Relaxation. Die daraus ermittelten Korrelationszeiten finden sich in Abb. 39.

(KWW-Funktion) einen Streckungsparameter von $\beta = 1$ innerhalb der Unsicherheit für alle Temperaturen und Frequenzen ergab.

Bei tieferen Frequenzen ist eine Spektraldichte ähnlich einer einfachen Flüssigkeit zu erkennen, welche durch die Ionenbewegung hervorgerufen wird. Bei höheren Frequenzen läuft die Relaxationsrate auf ein Plateau, welches von der Temperatur abhängt. Dieser Effekt wird durch die Korringa-Relaxation hervorgerufen.

Um die Relaxationsraten zu fitten, kann Gl. (2.14) für die Relaxation mit einer Spektraldichte für einfache Flüssigkeiten (2.20) um den Term für die Korringa-Relaxation (2.21) ergänzt werden:

$$T_1^{-1}(\omega_0) = C_{Dip,Q}^2 \left(\frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} + \frac{8\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^2} \right) + C_K^{-1}T. \quad (5.2)$$

Dieser Fall beschreibt eine isotrope Winkeländerung der Dipol-Dipol- bzw. Quadrupol-Wechselwirkung. Der gesamte Datensatz ist mit dieser Formel global gefittet, dabei wurde für jede Temperatur nur die Korrelationszeit τ_c variiert, wobei die Kopplungskonstante und die Korringa-Konstante $C_K = 42\text{ s K}$ für alle Temperaturen gemeinsam bestimmt wurden. Die Korringa-Konstante stimmt gut mit der Literatur überein [7, 8], die temperaturabhängigen Korrelationszeiten finden sich in Abb. 39.

Die Fits passen sehr gut an die Messdaten, obwohl die zwölf Messkurven mit insgesamt lediglich 14 Parametern gefittet sind. Sehr leichte, aber systematische Abweichungen gibt es jeweils am Knick der Lorentz-Kurven, diese Abweichungen sind vermutlich auf die nicht isotrope Dynamik im Kristall zurückzuführen. Verschiedene

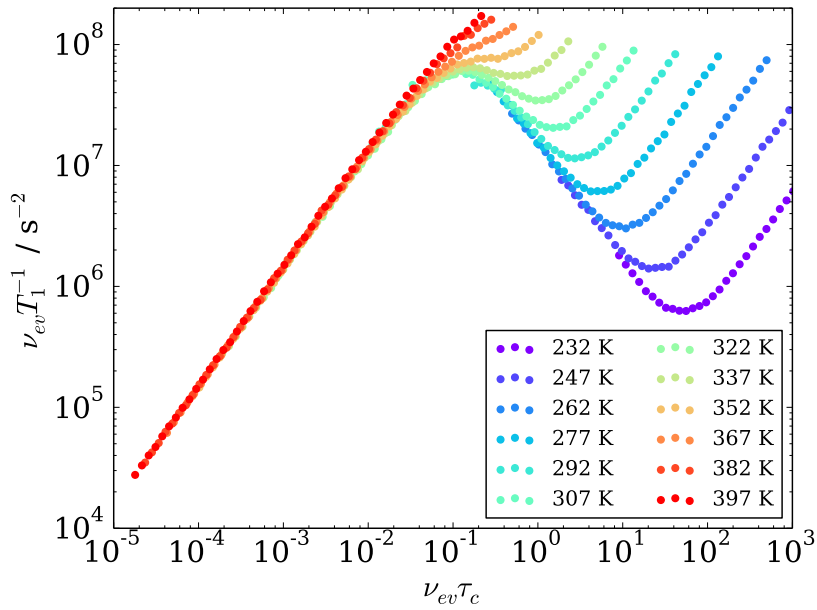


Abbildung 36: Masterkurve der NMR-Suszeptibilität $\nu_{ev} T_1^{-1}$ von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium, vgl. Abb. 35. Die Kurven skalieren auf den durch die Ionendynamik verursachten Peak, die Abweichungen bei hohen Frequenzen sind auf die Korringa-Relaxation zurückzuführen. Die aus dem Peak ermittelten Korrelationszeiten finden sich in Abb. 39.

Modelle [111, 112] versuchen dies zu beschreiben, beinhalten aber zusätzliche Parameter. Im Temperaturbereich oberhalb von 322 K ist ein leichter Anstieg des Niederfrequenzplateaus zu beobachten. Dieser Anstieg könnte durch eine Abstandsänderung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung analog zur intermolekularen Wechselwirkung bei Polymeren verursacht sein, welche im Fit nicht berücksichtigt ist.

Eine weitere, modellfreie Methode zur Auswertung der Daten ist die Konstruktion einer Masterkurve der NMR-Suszeptibilität $\nu_{ev} T_1^{-1}$. Die einzige Annahme dafür ist die Gültigkeit von FTS. In Abb. 36 ist die Masterkurve dargestellt, die einzelnen Messkurven skalieren sehr gut auf den Peak, welcher durch die Dynamik der Li-Ionen verursacht wird. Auf der Hochfrequenzflanke setzt die Korringa-Relaxation temperaturabhängig ein, sodass die Skalierung dort nicht funktioniert.

Aus den Shift-Faktoren lassen sich nun die relativen Korrelationszeiten der einzelnen Temperaturen zueinander bestimmen, unter der Annahme $2\pi \nu_{ev} \tau_c = 0,62$ können die Korrelationszeiten auch absolut bestimmt werden und sind ebenfalls in Abb. 39 zu finden.

In der klassischen Relaxometrie werden die Spin-Gitter-Relaxationsraten in einem festen Magnetfeld temperaturabhängig gemessen, bei der Temperatur am Ratenmaximum gilt dann $\omega_0 \tau_c = 0,62$ für symmetrische Spektraldichten. Aus den temperaturabhängigen Relaxationsdispersionen kann eine ganze Schar von Ratenmaxima für die verschiedenen Evolutionsfelder generiert werden. In dem Feldbereich $51 \text{ kHz} \leq \nu_{ev} \leq 4 \text{ MHz}$ sind für die gemessenen Temperaturen deutlich Maxima zu erkennen, siehe Abb. 37.

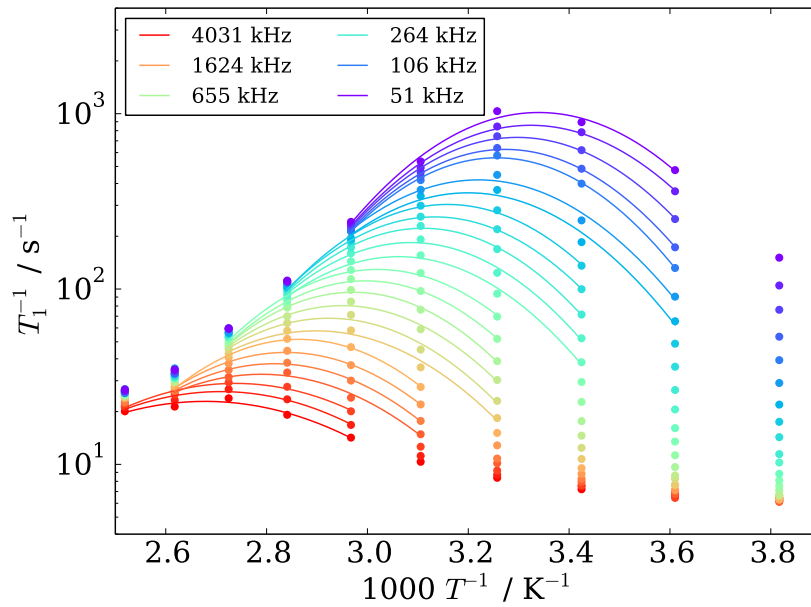


Abbildung 37: Maxima der temperaturabhängigen Relaxationsraten in verschiedenen Evolutionsfeldern von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium. Fits mit Parabeln auf der dargestellten logarithmischen y - sowie inversen x -Achse. Die aus $2\pi\nu_{ev}\tau_c = 0,62$ an den Maxima ermittelten Korrelationszeiten sind in Abb. 39 dargestellt.

Für jedes Evolutionsfeld ist auf der gezeigten logarithmischen y -Achse und der inversen x -Achse eine separate Parabel angefitet. Dazu sind jeweils nur fünf Datenpunkte berücksichtigt: Der mit der höchsten Rate sowie jeweils die beiden bei den nächst höheren bzw. niedrigeren Temperaturen. Die über $2\pi\nu_{ev}\tau_c = 0,62$ berechneten Korrelationszeiten für die jeweiligen Temperaturen an den Maxima der Fitkurven sind auch in Abb. 39 eingetragen.

Wie bereits erwähnt, ist bei tiefen Frequenzen in den Relaxationsraten bei Temperaturen oberhalb von 322 K vermutlich Diffusion zu beobachten. In Abb. 38 sind die Raten von vier Temperaturen gegen die Wurzel des Evolutionsfeldes aufgetragen und mit Gl. (2.29) gefittet. Die auf dieser Skala linearen Fits passen sehr gut an die Daten, obwohl Gl. (2.29) für Protonen und isotrope Diffusion entwickelt wurde.

In Abb. 39 sind die mit den drei verschiedenen Methoden (globaler Fit einer Lorentz-Spektraldichte plus Korringa-Relaxation, Masterkurven der NMR-Suszeptibilität und Maxima der Relaxationsraten) ausgewerteten Korrelationszeiten zusammengefasst. Sie decken sich auf einer absoluten Skala perfekt, trotz der leichten Abweichungen des globalen Fits von den Messdaten. Lediglich bei den beiden höchsten Temperaturen gibt es eine kleine Diskrepanz zwischen den aus dem globalen Fit und den aus der Masterkurve bestimmten Korrelationszeiten. Bei diesen Temperaturen beeinflusst die Korringa-Relaxation das Niederfrequenzplateau schon signifikant, sodass FTS für die Masterkurve nicht mehr absolut erfüllt ist.

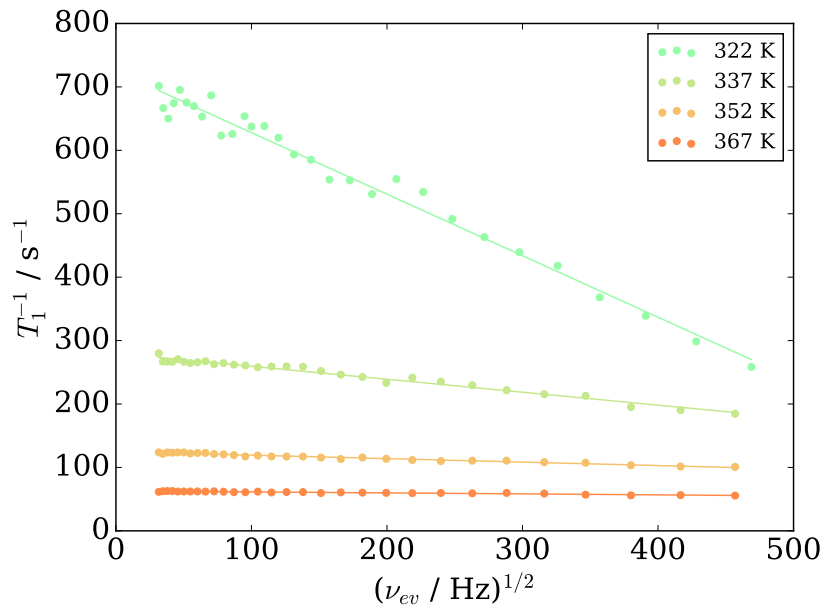


Abbildung 38: Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium in Abhängigkeit der Wurzel des Evolutionsfeldes. Der lineare Abfall ist diffusionsbedingt und mit Gl. (2.29) gefittet. Die daraus ermittelten Diffusionskoeffizienten sind zusammen mit den Korrelationszeiten in Abb. 39 zu finden.

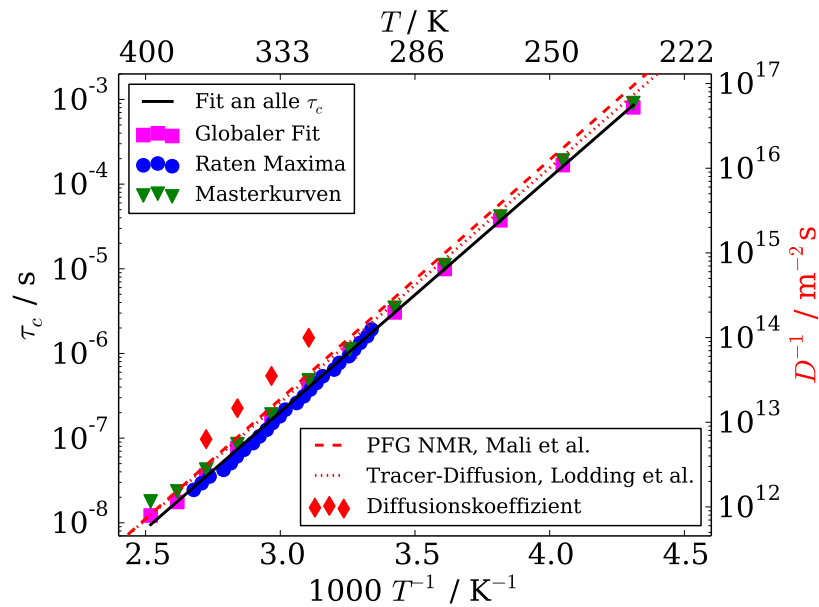


Abbildung 39: Temperaturabhängige Korrelationszeit τ_c von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium mit verschiedenen Methoden ausgewertet, siehe Abb. 35 bis 37 samt Fit. Inverser Diffusionskoeffizient aus der Anfangssteigung der Relaxationsraten, siehe Abb. 38. Rote Linien: Literaturwerte [46, 47]. Die y-Achsen sind mit $b_{nn}^2 = 6D\tau_c$ mit $b_{nn} = 3,04 \text{ \AA}$ skaliert.

Die Korrelationszeiten lassen sich alle gemeinsam mit einem Arrhenius-Gesetz Gl. (2.82) mit einer Aktivierungsenergie von 0,55 eV beschreiben, was sich sehr gut mit Literaturwerten deckt [43–47]. Zusätzlich sind die Diffusionskoeffizienten, vgl. Abb. 38, mit der Relation $b_{nn}^2 = 6D\tau_c$ für unkorrelierte Sprünge mit einem nächsten Nachbarabstand von $b_{nn} = 3,04 \text{ \AA}$ für Li-Metall bei Raumtemperatur eingezeichnet.

Die inversen Diffusionskoeffizienten zeigen ebenfalls ein Arrhenius-Verhalten mit etwa derselben Aktivierungsenergie, liegen aber deutlich oberhalb der Korrelationszeiten sowie der mit PFG [46] und Tracer-Diffusion [47] gemessenen Diffusionskoeffizienten, welche durch die roten Linien dargestellt sind. Die thermische Ausdehnung des Li-Kristalls sowie ein Korrelationsfaktor, der durch die kubisch raumzentrierte Kristallstruktur bedingt ist [113], sind nicht berücksichtigt und können den Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten aus der Literatur und den mit der FC bestimmten Korrelationszeiten erklären. Die systematische Abweichung der mit der FC NMR bestimmten Diffusionskoeffizienten liegt vermutlich am Modell, welches für isotrope Diffusion und reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung entwickelt wurde, siehe Kap. 2.4.1. Trotz der Abweichungen auf absoluter Skala kann daraus geschlossen werden, dass die Frequenzabhängigkeit der Relaxation bei kleinen Frequenzen und hohen Temperaturen durch die intermolekulare Relaxation verursacht ist.

Insgesamt ergibt sich ein schlüssiges Bild der Korrelationszeiten aus den mit verschiedenen Methoden ausgewerteten Relaxationsraten. Diese stimmen mit den in der Literatur veröffentlichten Diffusionskoeffizienten aus anderen Messmethoden im Wesentlichen überein. Dies lässt darauf schließen, dass die FC NMR ebenfalls eine geeignete Methode für die Untersuchung von Lithium-Ionendynamik ist und lässt hoffen, dass sich auch kompliziertere Systeme wie Lithium-haltige Gläser, Keramiken oder Polymere ohne viele Modellannahmen untersuchen lassen und andere Messmethoden ergänzen [114].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das in Darmstadt vorhandene FC-Relaxometer so weiterentwickelt werden, dass Spin-Gitter-Relaxation auch in extrem kleinen Magnetfeldern gemessen werden kann. Dazu wird je nach benötigter Stärke das Magnetfeld von verschiedenen Spulen erzeugt, die Haupt- und die Zusatzspule decken dabei den Feldbereich oberhalb von einem Kilohertz ab. Drei orthogonale Spulenpaare kompensieren statische Magnetfelder wie das Erdmagnetfeld, wobei diese Spulen mit konstantem Strom betrieben werden. Für die Erzeugung extrem kleiner Magnetfelder unterhalb von einem Kilohertz wird eine auf einem dreiachsigen Fluxgate-Sensor basierende Magnetfeldregelung verwendet. Dies ist erforderlich, da sowohl von der Stromquelle der Hauptspule als auch von anderen elektrischen Geräten fluktuierende Magnetfelder am Ort der Probe erzeugt werden.

Da der Sensor etwas unterhalb der Probe sitzt, müssen Evolutionsfelder unterhalb von einem Kilohertz direkt mittels FC NMR kalibriert werden, dazu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung: (i) Larmor-Präzession im schräg stehenden Evolutionsfeld, (ii) simultane Messung von Relaxation und Larmor-Frequenz im schräg stehenden Evolutionsfeld sowie (iii) Quermessungen mit und ohne Einstrahlung zusätzlicher magnetischer Wechselfelder.

Mit dem oben beschriebenen Aufbau können Larmor-Präzessionen in Magnetfeldern von weniger als 100 nT gemessen werden, die tiefste gemessene ^1H -Larmor-Frequenz beträgt 3,4 Hz in einem Evolutionsfeld mit einem transversalen Anteil von $\nu_{ev,\perp} = 3,0$ Hz. Bei gleicher transversaler Komponente konnte durch Erhöhung der z -Komponente des Evolutionsfeldes eine simultane Messung der Spin-Gitter-Relaxation und des Evolutionsfeldes bei $\nu_{ev} = 7,2$ Hz durchgeführt werden.

Aufgrund der hohen Stabilität und Homogenität des Evolutionsfeldes konnte unter zusätzlicher Einstrahlung eines schwachen magnetischen Wechselfeldes mit einer Frequenz von $\nu_{CW} = 425$ Hz eine sinc-artige Struktur der evolutionsfeldabhängigen Signalamplitude bei einer Quermessung in diesem Frequenzbereich beobachtet werden. Die Struktur beruht auf der spektralen Anregung des Wechselfeldes, welche in erster Näherung einer sinc-Funktion entspricht, denn das Wechselfeld besitzt durch die begrenzte Evolutionszeit eine annähernd rechteckige Form und kann auch als Puls angesehen werden. In einer evolutionszeitabhängigen Messung im Resonanzfall $\nu_{ev} = \nu_{CW}$ konnte eine Präzession analog zu einer Pulslängenmessung beobachtet werden.

Über eine Quermessung ohne zusätzliche Einstrahlung wurde gezeigt, dass die Signalamplitude der einfachen Flüssigkeit Tetradekan bei Raumtemperatur bis hinunter zu etwa 10 Hz konstant ist und daher auch bis zu dieser Frequenz herunter routinemäßig gemessen werden kann. Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von Tetradekan konnten dies bestätigen.

Bei Messungen an Wasser wurde eine zusätzliche Relaxation bei Larmor-Frequenzen unterhalb von etwa einem Kilohertz beobachtet. Der Protonenaustausch im Wasser führt zu einer niederfrequenten Fluktuation der J -Kopplung zwischen Protonen und der wenigen ^{17}O -Kerne, wodurch die zusätzliche Relaxation bei kleinen Frequenzen verursacht wird.

All diese Ergebnisse bei kleinen Larmor-Frequenzen zeigen, dass die niedrigen Evolutionsfelder stabil und exakt kalibriert sind und präzise Messungen in diesen durchgeführt werden können. Durch die Verwendung der Stromquelle von Siemens können Magnetfelder kurzzeitig von bis zu zwei Tesla erzeugt werden, sodass sich der gesamte messbare Frequenzbereich von etwa 7 Hz bis zu 85 MHz erstreckt, also stabile Magnetfelder über einen Bereich von sieben Dekaden erzeugt werden können.

Mithilfe der Konstruktion von Masterkurven der NMR-Suszeptibilität und Messungen bei kleinen Frequenzen konnten die Regime 0, I und II des TR-Modells unter anderen der linearen Polymerschmelzen PB und PDMS mit hohen Molekulargewichten nachgewiesen werden. Durch Isotopenverdünnungsexperimente stellte sich heraus, dass die intermolekulare Relaxation von PB bei kleinen Larmor-Frequenzen dominiert und bei PDMS ist dies sogar im gesamten gemessenen Frequenzbereich der Fall. Aus der intermolekularen Relaxationsrate wurde das mittlere Verschiebungsquadrat für die Regime I und II berechnet, welches für beide Polymere in etwa die vom TR-Modell vorhergesagten Powerlaw-Exponenten zeigt. Diese Daten wurden durch SFG NMR-Messungen auf längerer Zeitskala ergänzt, sodass alle vier Regime der Dynamik langkettiger Polymere experimentell bestätigt werden konnten. Weitere Messungen an kürzeren Polymeren zeigen den ebenfalls vorhergesagten früheren Übergang in die freie Diffusion bzw. in die terminale Relaxation. Was die intramolekulare Relaxation betrifft wurden signifikante Abweichungen zur Return-to-Origin-Hypothese gefunden.

Die Ionendynamik in metallischem Lithium wurde als Modellsystem mit der ^7Li FC NMR untersucht. Die Korrelationszeiten und die Aktivierungsenergie von etwa 0,55 eV aus den mit verschiedenen Methoden ausgewerteten Relaxationsraten sind in sich konsistent und decken sich mit denen aus der Literatur. Dabei wurden möglichst einfache Modelle angenommen: (i) Ein globaler Fit einer Lorentz-Spektraldichte plus Korringa-Relaxation an alle bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Daten, (ii) die Bildung einer Masterkurve der NMR Suszeptibilität, (iii) die Bestimmung der temperaturabhängigen Ratenmaxima bei konstanter Larmor-Frequenz (iv) sowie die Berechnung des Diffusionskoeffizienten durch die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate im terminalen Bereich. Bei letzterer Methode stellte sich eine systematische Verschiebung der Diffusionskoeffizienten heraus. Dies ist vermutlich auf das einfache Modell isotroper Bewegung zurückzuführen, welches zur Auswertung benutzt wurde.

Die Erweiterung der FC NMR zu kleinen Larmor-Frequenzen und die in dieser Arbeit gezeigten Messungen eröffnen ein breites Feld für die weitere Forschung sowie zusätzliche mögliche Anwendungen der FC NMR.

Durch FC NMR-Messungen bei kleinen Frequenzen lässt sich chemischer Austausch verschiedener Systeme untersuchen oder daraus möglicherweise auch auf die Verhältnisse verschiedener Isotope in einer Probe schließen. Die Messungen an linearen Polymerschmelzen lassen sich auf komplexere Polymere oder Makromoleküle wie Proteine ausweiten, welche ebenfalls Dynamik auf längeren Zeitskalen zeigen. Auch auf kommerzieller Seite gibt es denkbare Anwendungen der FC-Relaxometrie in kleinen Feldern, sie könnte vermutlich zur Qualitätskontrolle bei Herstellungsprozessen oder für die Un-

tersuchung von Alterungsprozessen von der Chemie-, Pharma- oder Kunststoffindustrie eingesetzt werden.

Ebenfalls sehr interessant sind FC NMR-Messungen an ionischen Flüssigkeiten – dies sogar in zweierlei Hinsicht: Die Untersuchung der molekularen Dynamik sowie die Anregung dieser mit elektrischen Feldern, wie es höchstwahrscheinlich bei Benutzung der Stromquelle von Siemens geschieht.

Bei der Verwendung dieser Stromquelle sind ebenfalls Solid-Echomessungen in der ^2H FC NMR möglich. Zur Zeit ist die Nutzung dieser zwar stark eingeschränkt, aber durch eine bereits geplante Erweiterung entsteht eine neue Methode zur Untersuchung der Glasdynamik verschiedener Systeme.

Die Ergebnisse der ^7Li FC NMR-Messungen an metallischem Lithium sowie andere in dieser Arbeit nicht gezeigte Messungen [114] lassen auf eine breite Anwendung bei der Erforschung der Li-Ionendynamik in verschiedenen Materialien und Strukturen wie Kristallen, Gläsern, Keramiken oder Polymeren hoffen.

A Abkürzungsverzeichnis

AC	Wechselstrom
ADC	Analog-Digital-Wandler
BPP	Bloembergen, Purcell und Pound
CLF	Contour-Length-Fluctuations
CR	Constraint Release
CW	Continuous Wave
DAC	Digital-Analog-Wandler
DAMARIS	DArmstadt MAgnetic Resonance Instrument Software
DGL	Differentialgleichung
DLS	dynamische Lichtstreuung
DQ	Double Quantum
DS	dielektrische Spektroskopie
FC	Field-Cycling
FG	Feldgradient
FID	Free Induction Decay
FTS	Frequenz-Temperatur-Superposition
HF	Hochfrequenz
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
MD	Molekulardynamik
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NP	non-polarized, ohne Vorpolarisation
NSE	Neutronen Spin-Echo
PB	Polybutadien
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFG	gepulster Feldgradient
PP	pre-polarized, mit Vorpolarisation

ppm	parts per million
PWM	Pulse-Width-Modulation
RKS	rotierendes Koordinatensystem
SFG	statischer Feldgradient
SNR	Signal to Noise Ratio
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TR	Tube-Reptation
TTL	Transistor-Transistor-Logik

B Abbildungsverzeichnis

1	Magnetfeldabhängige Relaxationsrate nach Gl. (2.14) für isotrope Rotationsdiffusion nach Gl. (2.20) in einem dipolar gekoppelten System mit einer Kopplungskonstante von $C_{Dip}^2 = 10^6 \text{ s}^{-2}$ für verschiedene Korrelationszeiten.	18
2	Hahn-Echo-Experiment mit zeitlicher Entwicklung der Phasen als Vektorbild im rotierenden Koordinatensystem, Beschreibung siehe Text.	25
3	Feldzyklus eines FC-Experimentes (a) mit Vorpolarisation: $B_{ev} \lesssim B_{pol}/2$ und (b) ohne Vorpolarisation: $B_{ev} \gtrsim B_{pol}/2$. Beschreibung siehe Text. . . .	26
4	Beispiel zur Konstruktion von Masterkurven. In Bayreuth (geschlossene Symbole) und in Darmstadt (offene Symbole) gemessene Relaxationsraten von PB 87500, vgl. [32].	28
5	Stimuliertes Echo-Experiment mit zeitlicher Entwicklung der Phasen als Vektorbild im rotierenden Koordinatensystem, Beschreibung siehe Text. .	30
6	Schematische Darstellung der Vorhersagen für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ und der Orientierungsautokorrelationsfunktion $F_2(t)$ des TR-Modells für die Dynamik verschlauerter Polymere mit $M > M_e$ in doppeltlogarithmischer Darstellung, gestrichelt: $M < M_e$	36
7	(a) Aktuelles Foto des FC-Magneten mit allen Spulen und eingebautem Probenkopf. (b) Hauptspule, welche sich im Kühlgehäuse befindet.	41
8	Schematischer Aufbau des FC-Magneten bei Verwendung der selbst entwickelten Stromquelle, Beschreibung siehe Text.	42
9	(a) Probenkopf mit Gasdurchfluss zur Temperierung, (b) dreiachsiger Fluxgate-Sensor zur Regelung kleiner Evolutionsfelder ($\nu_{ev} \lesssim 1 \text{ kHz}$). . . .	43
10	AC-Magnetfelder im FC-Magneten bei eingeschalteten Stromquellen für Haupt- und Zusatzspule.	44
11	Quermessungen an der ionischen Flüssigkeit $[\text{bmim}]^+ [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ bei Raumtemperatur zum Vergleich der beiden Stromquellen, vgl. [61].	47
12	Schematische Darstellung der Schaltgänge beim Herunterschalten, gestrichelte Linien entsprechen den Zeiten aus Tab. 1, Beschreibung siehe Text.	48
13	Kalibrierung des schräg stehenden Evolutionsfeldes mit Larmor-Präzession. Links: Verhalten der Magnetisierung \vec{M} wenn $\vec{B}_{ev} \nparallel \vec{B}_z$. Rechts: Gemessene Signalstärke ($S \propto M_z$) einer wässrigen CuSO_4 Lösung ($T_1 = 0,27 \text{ s}$ bei 30 MHz und 293 K) in einem Evolutionsfeld mit den Komponenten $B_{ev,\perp} \approx 9,5 \mu\text{T}$ und $B_{ev,z} \approx 10,5 \mu\text{T}$, vgl. [57].	52
14	Messdaten einer schwachen, wässrigen CuSO_4 Lösung ($T_1 = 0,27 \text{ s}$ bei 30 MHz und 293 K) in schräg stehenden Evolutionsfeldern, vgl. [57]. . . .	52
15	Simultane Messung des (schräg stehenden) Evolutionsfeldes und der Spin-Gitter-Relaxationszeit von Toluol bei 183 K, vgl. [73].	54
16	Simultane Messung des (schräg stehenden) Evolutionsfeldes und der Spin-Gitter-Relaxationszeit von Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 441 kg mol^{-1} bei 393 K: $B_{ev} \approx 7,8 \mu\text{T}$ und $\alpha_N \approx 32^\circ$, vgl. [73]. .	55

17	Blau: Daten einer Quermessung ($t_{ev} = 20$ ms) an Tetradekan bei Raumtemperatur unter Einstrahlung von 225, 475 und 725 Hz in transversaler Richtung mit jeweils einer Amplitude von ca. $5 \mu\text{T}$. Rot: Fit von Gl. (3.5). Die gefitteten Positionen sind 219, 478 und 730 Hz mit einem Querfeld von $\nu_{ev,\perp} = 71$ Hz.	56
18	Simulierte Zeitsignale: Exponentiell zerfallende FIDs mit $T_2^* = 400 \mu\text{s}$, einer Dwell-Zeit von $1 \mu\text{s}$ und verschieden großem SNR für eine voll aufgebaute Magnetisierung als Vergleich zwischen Magnitude und korrigierter Magnitude mit $\langle R^2 \rangle = \langle R^2(t > 3 \text{ ms}) \rangle$ und $c_{cor} = 1$	58
19	Magnetisierungskurven aus simulierten Signalen (siehe Abb. 18) mit exponentieller Relaxation mit jeweils $T_1 = 1$ s und verschieden großem SNR zum Vergleich der Auswertungsmethoden. S wurde jeweils aus dem Mittelwert der ersten $100 \mu\text{s}$ des Zeitsignals gewonnen. Die gezeigten Fitkurven sind exponentielle Fits mit drei Parametern.	59
20	Fitergebnisse (a) monoexponentiell mit 3 Parametern, (b) KWW mit 4 Parametern exponentiell relaxierender Magnetisierungskurven (mit $T_1 = 1$ s) aus simulierten Signalen (vgl. Abb. 18 und 19) in Abhängigkeit vom SNR zum Vergleich der Auswertungsmethoden. Die gezeigten T_1 sind jeweils über 100 Fits gemittelte Werte für Messungen mit (PP) und ohne (NP) Vorpolarisation.	60
21	Im FC gemessene ^2H -Solid-Echo-Messungen (mit der Stromquelle von Siemens bei $\nu_{det} = 12,7$ MHz) von Matthias Sattig.	61
22	Feldprofil des verwendeten supraleitenden Gradientenmagneten: Blau: Magnetfeld in Tesla, rot: Gradient in Tesla pro Meter, grün: Position bei 99,5 MHz.	62
23	Stimulierte Echoamplitude von PDMS bei 292 K in zwei verschiedenen Gradienten $G = 168 \text{ T m}^{-1}$ und $g = 60 \text{ T m}^{-1}$ in Abhängigkeit der Evolutionszeit τ gemessen, sowie das Verhältnis S_G/S_g nach Gl. (3.14) samt Fits mit Gl. (2.60) für $\alpha = 1$ und $\alpha = 0,5$, welche sich in der Form nicht signifikant unterscheiden. Vgl. [20].	63
24	Larmor Präzessionen in schräg stehenden Evolutionsfeldern mit und ohne Regelung. Probe: Tetradekan ($T_1 = 1,23$ s bei 298 K), Fit mit Gl. (3.3) mit festem T_1	72
25	Kleinstes bisher erreichtes Evolutionsfeld: $\nu_{ev} = 3,4$ Hz. Winkel zwischen Polarisations- und Evolutionsfeld: $\alpha_N = 65^\circ$. Probe: Tetradekan ($T_1 \approx 1,23$ s bei 298 K), Fit mit Gl. (3.3) mit festem T_1	72
26	Simultane Messung von Evolutionsfeldstärke und Spin-Gitter-Relaxationszeit an Tetradekan bei 298 K in extrem kleinen, schräg stehenden Evolutionsfeldern, Fit mit Gl. (3.3).	73

27	Messungen an Tetradekan bei 298 K mit einer CW-Einstrahlung von 425 Hz und ca. 300 nT Amplitude (bei eingeschalteter Regelung). (a) Quermessung mit festem $t_{ev} = 100$ ms im Bereich um 425 Hz, ein sinc-artiges Anregungsprofil ist zu erkennen. (b) Evolutionszeitabhängige Messung bei 425 Hz. Ein gedämpfter Kosinus ist zu erkennen, für Fit siehe Text.	74
28	Quermessungen an Tetradekan bei 298 K mit (a) aus- und (b) eingeschalteter Regelung bei kleinen Larmor-Frequenzen mit jeweils festen $t_{ev} = 100$ ms und $t_{ev} = 400$ ms. Rot: Fit mit Formel (3.4).	76
29	Spin-Gitter-Relaxationsraten von Tetradekan gemessen mit eingeschalteter (grün) und ausgeschalteter Regelung (blau). Wie in einer Flüssigkeit bei hohen Temperaturen erwartet, ist keine Dispersion vorhanden. Die beiden Datenpunkte aus den Simultanmessungen (Abb. 26) sind ebenfalls eingefügt (schwarz).	77
30	Spin-Gitter-Relaxationsraten von destilliertem Wasser mit eingeschalteter Regelung gemessen. Anders als in einer Flüssigkeit bei „hohen“ Temperaturen erwartet, ist Dispersion bei kleinen Frequenzen vorhanden. Diese wird durch Protonenaustausch hervorgerufen, siehe Text. Rot: Fit mit Gl. (5.1).	78
31	Masterkurven der NMR-Suszeptibilität aus FC-Messungen, der intermolekulare Anteil wurde mithilfe einer Isotopenverdünnungsreihe bestimmt. Vertikale Linien: Angedeutete Übergänge zwischen den Regimen des TR-Modells. (a) χ''_{NMR} und $\chi''_{NMR,inter}$ von Polybutadien und (b) $\chi''_{NMR,inter} \approx \chi''_{NMR}$ von Polydimethylsiloxan.	81
32	Mit der SFG NMR gemessene, zeitabhängige Diffusionskoeffizienten von (a) PB 196k und (b) PDMS 232k ausgewertet nach Gl. (2.60) für die erwarteten Exponenten $\alpha = 0,5$ und $\alpha = 1$ der Regime III und IV des TR-Modells.	82
33	Segmentales mittleres Verschiebungsquadrat von (a) PB und (b) PDMS verschiedener Molekulargewichte. Gestrichelte Linien: Erwartete Power-laws des TR-Modells.	84
34	Mittleres Verschiebungsquadrat von PB 196k und PDMS 232k bei einer Temperatur von etwa 390 K, analog zu Abb. 33. Die vertikalen Pfeile bei τ_e und τ_d geben den Übergang von Bereich I zu II bzw. III zu IV an. An diesen Stellen entspricht $\langle r^2(\tau_e) \rangle = a_0^2$ dem Röhrendurchmesser bzw. $\langle r^2(\tau_d) \rangle = \langle R_0^2 \rangle$ dem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand.	85
35	Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium bei verschiedenen Temperaturen samt globalem Fit nach Gl. (5.2) für die Relaxation durch isotrope Diffusion plus Korringa-Relaxation. Die daraus ermittelten Korrelationszeiten finden sich in Abb. 39.	87

36	Masterkurve der NMR-Suszeptibilität $\nu_{ev} T_1^{-1}$ von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium, vgl. Abb. 35. Die Kurven skalieren auf den durch die Ionendynamik verursachten Peak, die Abweichungen bei hohen Frequenzen sind auf die Korringa-Relaxation zurückzuführen. Die aus dem Peak ermittelten Korrelationszeiten finden sich in Abb. 39.	88
37	Maxima der temperaturabhängigen Relaxationsraten in verschiedenen Evolutionsfeldern von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium. Fits mit Parabeln auf der dargestellten logarithmischen y - sowie inversen x -Achse. Die aus $2\pi\nu_{ev}\tau_c = 0,62$ an den Maxima ermittelten Korrelationszeiten sind in Abb. 39 dargestellt.	89
38	Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium in Abhängigkeit der Wurzel des Evolutionsfeldes. Der lineare Abfall ist diffusionsbedingt und mit Gl. (2.29) gefittet. Die daraus ermittelten Diffusionskoeffizienten sind zusammen mit den Korrelationszeiten in Abb. 39 zu finden.	90
39	Temperaturabhängige Korrelationszeit τ_c von ^7Li FC-Messungen an metallischem Lithium mit verschiedenen Methoden ausgewertet, siehe Abb. 35 bis 37 samt Fit. Inverser Diffusionskoeffizient aus der Anfangssteigung der Relaxationsraten, siehe Abb. 38. Rote Linien: Literaturwerte [46,47]. Die y -Achsen sind mit $b_{nn}^2 = 6D\tau_c$ mit $b_{nn} = 3,04 \text{ \AA}$ skaliert.	90

C Literaturverzeichnis

- [1] Charles P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [2] Rainer Kimmich. *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- [3] Paul T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [4] Malcolm H. Levitt. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- [5] Anatole Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1961.
- [6] Eiichi Fukushima and Stephen B. W. Roeder. *Experimental pulse NMR: A nuts and bolts approach*. Addison-Wesley Publ. Comp. Inc., 1981.
- [7] A. G. Anderson and A. G. Redfield. Nuclear spin-lattice relaxation in metals. *Physical Review*, 116:583, 1959.
- [8] D. P. Tunstall. Many-electron enhancement effects on the nuclear spin-lattice relaxation times in metals. *Journal of Magnetic Resonance*, 6:500–506, 1972.
- [9] P. Henritzi, A. Bormuth, and M. Vogel. Interpretation of ^1H and ^2H spin–lattice relaxation dispersions: Insights from molecular dynamics simulations of polymer melts. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 54:32–40, 2013.
- [10] J. F. Harmon and B. H. Muller. Nuclear spin relaxation by translational diffusion in liquid ethane. *Physical Review*, 182:400–410, 1969.
- [11] D. Kruk, R. Meier, and E. A. Rössler. Translational and Rotational Diffusion of Glycerol by Means of Field Cycling ^1H -1 NMR Relaxometry. *Journal of Physical Chemistry B*, 115:951–957, 2011.
- [12] D. Kruk, R. Meier, and E. A. Rössler. Nuclear magnetic resonance relaxometry as a method of measuring translational diffusion coefficients in liquids. *Physical Review E*, 85:020201, 2012.
- [13] R. Meier, D. Kruk, A. Bourdick, E. Schneider, and E. A. Rössler. Inter- and Intramolecular Relaxation in Molecular Liquids by Field Cycling ^1H NMR Relaxometry. *Applied Magnetic Resonance*, 44:153–168, 2013.
- [14] R. Meier, A. Herrmann, B. Kresse, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Long-Time Diffusion in Polymer Melts Revealed by ^1H NMR Relaxometry. *ACS Macro Letters*, 2:96–99, 2013.

-
- [15] R. Meier, A. Herrmann, M. Hofmann, B. Schmidtke, B. Kresse, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Iso-Frictional Mass Dependence of Diffusion of Polymer Melts Revealed by ^1H NMR Relaxometry. *Macromolecules*, 46:5538–5549, 2013.
- [16] M. Kehr, N. Fatkullin, and R. Kimmich. Molecular diffusion on a time scale between nano- and milliseconds probed by field-cycling NMR relaxometry of intermolecular dipolar interactions: Application to polymer melts. *Journal of Chemical Physics*, 126:094903, 2007.
- [17] N. Fatkullin, A. Gubaidullin, and S. Stapf. Features of polymer chain dynamics as revealed by intermolecular nuclear magnetic dipole-dipole interaction: Model calculations and field-cycling NMR relaxometry. *Journal of Chemical Physics*, 132:094903, 2010.
- [18] G. Bonera and A. Rigamonti. Intra- and Intermolecular Contributions to the Proton Spin-Lattice Relaxation in Liquids. *Journal of Chemical Physics*, 42:171–174, 1965.
- [19] A. Herrmann, B. Kresse, M. Wohlfahrt, I. Bauer, A. F. Privalov, D. Kruk, N. Fatkullin, F. Fujara, and E. A. Rössler. Mean Square Displacement and Reorientational Correlation Function in Entangled Polymer Melts Revealed by Field Cycling ^1H and ^2H NMR Relaxometry. *Macromolecules*, 45:6516–6526, 2012.
- [20] B. Kresse, M. Hofmann, A. F. Privalov, N. Fatkullin, F. Fujara, and E. A. Rössler. All Polymer Diffusion Regimes Covered by Combining Field-Cycling and Field-Gradient ^1H NMR. *Macromolecules*, 48:4491–4502, 2015.
- [21] R. Meier, D. Kruk, J. Gmeiner, and E. A. Rössler. Intermolecular relaxation in glycerol as revealed by field cycling ^1H NMR relaxometry dilution experiments. *Journal of Chemical Physics*, 136:034508, 2012.
- [22] S. Fatkullin, N. and Stapf, M. Hofmann, R. Meier, and E. A. Rössler. Proton spin dynamics in polymer melts: New perspectives for experimental investigations of polymer dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407:309–317, 2015.
- [23] F. Noack. NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications. *Progress in NMR Spectroscopy*, 18:171–276, 1986.
- [24] Rainer Kimmich and Esteban Anzures. Field-cycling NMR relaxometry. *Progress in NMR Spectroscopy*, 44:257–320, 2004.
- [25] F. Fujara, D. Kruk, and A. F. Privalov. Solid state Field-Cycling NMR relaxometry: Instrumental improvements and new applications. *Progress in NMR Spectroscopy*, 82:39–69, 2014.
- [26] W. Masierak, M. Florek-Wojciechowska, I. Ogłodek, R. Jakubas, A. F. Privalov, B. Kresse, F. Fujara, and D. Kruk. Dynamics of $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_6[\text{Bi}_4\text{Br}_{18}]$ by means of ^1H NMR relaxometry and quadrupole relaxation enhancement. *Journal of Chemical Physics*, 142:204503, 2015.

-
- [27] S. Reutter, A. F. Privalov, G. Buntkowsky, and F. Fujara. Rotational Resonance in milli-tesla fields detected by Field Cycling NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 41:74–77, 2012.
- [28] M. Ditter, H. Stork, B. Schuster, and F. Fujara. Combining one-dimensional stray-field micro-imaging with mechanical field-cycling NMR: A new spectrometer design. *Journal of Magnetic Resonance*, 209:47–52, 2011.
- [29] S. Kariyo, A. Brodin, C. Gainaru, A. Herrmann, H. Schick, V. N. Novikov, and E. A. Rössler. From Simple Liquid to Polymer Melt. Glassy and Polymer Dynamics Studied by Fast Field Cycling NMR Relaxometry: Low and High Molecular Weight Limit. *Macromolecules*, 41:5313–5321, 2008.
- [30] S. Kariyo, A. Brodin, C. Gainaru, A. Herrmann, J. Hintermeyer, H. Schick, V. N. Novikov, and E. A. Rössler. From Simple Liquid to Polymer Melt. Glassy and Polymer Dynamics Studied by Fast Field Cycling NMR Relaxometry: Rouse Regime. *Macromolecules*, 41:5322–5332, 2008.
- [31] Jean-Pierre Hansen and Ian R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press: London, 2006.
- [32] A. Herrmann, B. Kresse, J. Gmeiner, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Protracted Crossover to Reptation Dynamics: A Field Cycling ^1H NMR Study Including Extremely Low Frequencies. *Macromolecules*, 45:1408–1416, 2012.
- [33] B. Geil. Measurement of Translational Molecular Diffusion Using Ultrahigh Magnetic Field Gradient NMR. *Concepts in Magnetic Resonance*, 10:299–321, 1998.
- [34] R. Kimmich, E. Fischer, P. Callaghan, and N. Fatkullin. The Dipolar-Correlation Effect on the Stimulated Echo. Application to Polymer Melts. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 117:53–61, 1995.
- [35] J. Kärger, H. Pfeifer, and G. Vojta. Time correlation during anomalous diffusion in fractal systems and signal attenuation in NMR field-gradient spectroscopy. *Physical Review A*, 37:4514–4517, 1988.
- [36] Michael Rubinstein and Ralph H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [37] Masao Doi and Sam F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, 1986.
- [38] H. Watanabe. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Progress in Polymer Science*, 24:1253–1403, 1999.
- [39] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, and E. A. Rössler. Dynamics of supercooled liquids and glassy solids. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 39:191–267, 2001.

-
- [40] R. C. Ball, P. T. Callaghan, and E. T. Samulski. A simplified approach to the interpretation of nuclear spin correlations in entangled polymeric liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 106:7352–7361, 1997.
- [41] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1999.
- [42] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders, 1976.
- [43] P. Heitjans, A. Korblein, H. Ackermann, D. Dubbers, F. Fujara, and H.-J. Stockmann. Self-diffusion in solid lithium probed by spin-lattice relaxation of ^8Li nuclei. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 15:41, 1985.
- [44] D. F. Holcomb and R. E. Norberg. Nuclear spin relaxation in alkali metals. *Physical Review*, 98:1074, 1955.
- [45] D. C. Ailion and C. P. Slichter. Observation of Ultra-Slow Translational Diffusion in Metallic Lithium by Magnetic Resonance. *Physical Review*, 137:A235, 1965.
- [46] M. Mali, J. Roos, M. Sonderegger, D. Brinkmann, and P. Heitjans. ^6Li and ^7Li diffusion coefficients in solid lithium measured by the NMR pulsed field gradient technique. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 18:403, 1988.
- [47] A. Lodding, J. N. Mundy, and A. Ott. Isotope Inter-Diffusion and Self-Diffusion in Solid Lithium Metal. *Physica Status Solidi (b)*, 38:559–569, 1970.
- [48] O. Lips, A. F. Privalov, S. V. Dvinskikh, and F. Fujara. Magnet design with high B_0 homogeneity for fast-field-cycling NMR applications. *Journal of Magnetic Resonance*, 149:22–28, 2001.
- [49] Oliver Lips. *NMR-Untersuchungen an schnellen Ionenleitern vom LaF_3 -Typ*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [50] H. Stork, M. Ditter, H. Plößer, A. F. Privalov, and F. Fujara. High temperature mechanical field-cycling setup. *Journal of Magnetic Resonance*, 192:173–176, 2008.
- [51] D. Plendl, M. Fujara, A. F. Privalov, and F. Fujara. Energy efficient iron based electronic field cycling magnet. *Journal of Magnetic Resonance*, 198:183–187, 2009.
- [52] S. Reutter and A. F. Privalov. Compensation of magnetic field instabilities in field cycling NMR by reference deconvolution. *Applied Magnetic Resonance*, 44:55–63, 2013.
- [53] V. Graf, F. Noack, and G. J. Béné. Proton spin T_1 relaxation dispersion in liquid H_2O by slow proton-exchange. *Journal of Chemical Physics*, 72:861–863, 1980.
- [54] <http://www.stelar.it>.

-
- [55] E. Anoardo and G. M. Ferrante. Magnetic field compensation for field-cycling NMR relaxometry in the ULF band. *Applied Magnetic Resonance*, 24:85–96, 2003.
- [56] <http://www.stefan-mayer.com>.
- [57] B. Kresse, A. F. Privalov, and F. Fujara. NMR field-cycling at ultralow magnetic fields. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 40:134–137, 2011.
- [58] Benjamin Kresse. *Weiterentwicklung der Field-Cycling-Relaxometrie zu kleinen Larmorfrequenzen*. Master-Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [59] <http://www.healthcare.siemens.de>.
- [60] E. Anoardo, G. Galli, and G. Ferrante. Fast-field-cycling NMR: Applications and instrumentation. *Applied Magnetic Resonance*, 20:365–404, 2001.
- [61] Verena Fella. *Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen*. Bachelor-Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [62] Manuel Becher. *^1H und ^2H Field-Cycling-NMR Relaxometrie an verschieden protoniertem und deuteriertem Toluol*. Master-Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [63] A. F. Privalov and O. Lips. Low-cost high-temperature NMR probe head. *Applied Magnetic Resonance*, 22:597–600, 2002.
- [64] <http://www.cryovac.de>.
- [65] A. Gädke, C. Schmitt, H. Stork, and N. Nestle. DAMARIS – a flexible and open software platform for NMR spectrometer control. *Diffusion Fundamentals*, 5:1–9, 2007.
- [66] Achim Gädke. *Diffusions- und Relaxationsmessungen an ionischen Flüssigkeiten mit ^1H -NMR*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [67] <http://www.spincore.com>.
- [68] <http://www.spectrum-instrumentation.com>.
- [69] https://element.fkp.physik.tu-darmstadt.de/damaris_cms.
- [70] <http://www.eurotherm.de>.
- [71] C. M. Thiele. Magnetic Resonance at or below the Earth’s Magnetic Field. *Ange wandte Chemie International Edition*, 46:4820–4824, 2007.
- [72] C. Gemmel, W. Heil, S. Karpuk, K. Lenz, Ch. Ludwig, Yu. Sobolev, K. Tullney, M. Burghoff, W. Kilian, S. Knappe-Grüneberg, W. Müller, A. Schnabel, F. Seifert, L. Trahms, and S. Baeßler. Ultra-sensitive magnetometry based on free precession of nuclear spins. *European Physical Journal D*, 57:303–320, 2010.

-
- [73] B. Kresse, A. F. Privalov, A. Herrmann, M. Hofmann, E. A. Rössler, and F. Fujara. Simultaneous measurement of very small magnetic fields and spin-lattice relaxation. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 59–60:45–47, 2014.
- [74] European patent: Publication number ep 2 577 341 a1.
- [75] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, and H. Sillescu. Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by NMR and forced Rayleigh scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172:248–255, 1994.
- [76] S. Pahl, G. Fleischer, F. Fujara, and B. Geil. Anomalous segment diffusion in polydimethylsiloxane melts. *Macromolecules*, 30:1414–1418, 1997.
- [77] T. Feiweier, B. Geil, O. Isfort, and F. Fujara. Demonstrating the spatial resolution of field gradient NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 131:203–208, 1998.
- [78] <https://www.ptb.de>.
- [79] M. Burghoff, S. Hartwig, L. Trahms, and J. Bernarding. Nuclear magnetic resonance in the nanoTesla range. *Applied Physics Letters*, 87:4103, 2005.
- [80] J. Bernarding, G. Buntkowsky, S. Macholl, St. Hartwig, M. Burghoff, and L. Trahms. J-coupling nuclear magnetic resonance spectroscopy of liquids in nT fields. *Journal of the American Chemical Society*, 128:714–715, 2006.
- [81] R. Kimmich, S. Stapf, M. Möller, R. Out, and R. O. Seitter. Field-cycling NMR Relaxation Spectroscopy of Poly(di-n-alkylsiloxanes) in Solid, Mesomorphic Liquid, and Isotropic Liquid Phases. *Macromolecules*, 27:1505–1508, 1994.
- [82] R. H. Colby, L. J. Fetters, and W. W. Graessley. The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers. *Macromolecules*, 20:2226–2237, 1987.
- [83] L.-I. Palade, V. Verney, and P. Attané. A modified fractional model to describe the entire viscoelastic behavior of polybutadienes from flow to glassy regime. *Rheologica Acta*, 35:265–273, 1996.
- [84] A. Wischnewski, M. Monkenbusch, L. Willner, D. Richter, and G. Kali. Direct observation of the transition from free to constrained single-segment motion in entangled polymer melts. *Physical Review Letters*, 90:058302, 2003.
- [85] D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe, and J. Colmenero. Neutron spin echo in polymer systems. *Advances in Polymer Science*, 174:1–221, 2005.
- [86] K. Kremer and G. S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 92:5057–5086, 1990.
- [87] W. Paul and G. D. Smith. Structure and dynamics of amorphous polymers: Computer simulations compared to experiment and theory. *Reports on Progress in Physics*, 67:1117, 2004.

-
- [88] A. Bormuth, M. Hofmann, P. Henritzi, M. Vogel, and E. A. Rössler. Chain-Length Dependence of Polymer Dynamics: A Comparison of Results from Molecular Dynamics Simulations and Field-Cycling ^1H NMR. *Macromolecules*, 46:7805–7811, 2013.
- [89] P. T. Callaghan and A. Coy. Evidence for reptational motion and the entanglement tube in semidilute polymer solutions. *Physical Review Letters*, 68:3176, 1992.
- [90] E. Fischer, R. Kimmich, and N. Fatkullin. NMR field gradient diffusometry of segment displacements in melts of entangled polymers. *Journal of Chemical Physics*, 104:9174–9178, 1996.
- [91] E. Fischer, R. Kimmich, and N. Fatkullin. Spin diffusion in melts of entangled polymers. *Journal of Chemical Physics*, 106:9883–9888, 1997.
- [92] Y. Ding, A. Kisliuk, and A. P. Sokolov. When does a molecule become a polymer. *Macromolecules*, 37:161–166, 2004.
- [93] K. Adachi, T. Wada, T. Kawamoto, and T. Kotaka. Dielectric spectroscopy on dilute blends of polyisoprene/polybutadiene: Effects of matrix polybutadiene on the dynamics of probe polyisoprene. *Macromolecules*, 28:3588–3596, 1995.
- [94] A. Abou Elfadl, R. Kahlau, A. Herrmann, V. N. Novikov, and E. A. Rössler. From Rouse to Fully Established Entanglement Dynamics: A Study of Polyisoprene by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules*, 43:3340–3351, 2010.
- [95] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter. Time-domain NMR observation of entangled polymer dynamics: Universal behavior of flexible homopolymers and applicability of the tube model. *Macromolecules*, 44:1549–1559, 2011.
- [96] F. Furtado, J. Damron, M.-L. Trutschel, C. Franz, K. Schröter, R. C. Ball, K. Saalwächter, and D. Panja. NMR observations of entangled polymer dynamics: Focus on tagged chain rotational dynamics and confirmation from a simulation model. *Macromolecules*, 47:256–268, 2014.
- [97] S. T. Milner and T. C. B. McLeish. Reptation and contour length fluctuations in melts of linear polymers. *Physical Review Letters*, 81:725, 1998.
- [98] M. Rubinstein and R. H. Colby. Self-consistent theory of polydisperse entangled polymers: Linear viscoelasticity of binary blends. *Journal of Chemical Physics*, 89:5291–5306, 1988.
- [99] J. L. Viovy, M. Rubinstein, and R. H. Colby. Constraint release in polymer melts tube reorganization versus tube dilation. *Macromolecules*, 24:3587–3596, 1991.
- [100] J. P. Cohen Addad. NMR and fractal properties of polymeric liquids and gels. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 25:1–316, 1993.
- [101] A. Herrmann, V. N. Novikov, and E. A. Rössler. Dipolar and bond vector correlation function of linear polymers revealed by field cycling ^1H NMR: Crossover from Rouse to entanglement regime. *Macromolecules*, 42:2063–2068, 2009.

-
- [102] M. Hofmann, B. Kresse, A. F. Privalov, L. Willner, N. Fatkullin, F. Fajara, and E. A. Rössler. Field-Cycling NMR Relaxometry Probing the Microscopic Dynamics in Polymer Melts. *Macromolecules*, 47:7917–7929, 2014.
- [103] E. Rommel, K. Mischker, G. Osswald, K. H. Schweikert, and F. Noack. A Powerful NMR Field-Cycling Device Using GTOs and MOSFETs for Relaxation Dispersion and Zero-Field Studies. *Journal of Magnetic Resonance*, 70:219–234, 1986.
- [104] J. H. Simpson and H. Y. Carr. Diffusion and Nuclear Spin Relaxation in Water. *Physical Review*, 111:1201–1202, 1958.
- [105] B. Geil and G. Hinze. Influence of data treatment on the shape of ^2H NMR T_1 curves. *Chemical Physics Letters*, 216:51–55, 1993.
- [106] William W. Graessley. *Polymeric liquids and networks: Dynamics and rheology*. Garland Science, 2008.
- [107] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel. Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties. *Macromolecules*, 27:4639–4647, 1994.
- [108] B. Ewen, U. Maschke, D. Richter, and B. Farago. Neutron spin echo studies on the segmental diffusion behavior in the different chain sections of high molecular weight poly(dimethylsiloxane) melts. *Acta Polymerica*, 45:143–147, 1994.
- [109] R. Messer and F. Noack. Nuclear Magnetic Relaxation by Self-Diffusion in Solid Lithium: T_1 -Frequency Dependence. *Applied Physics*, 6:79–88, 1975.
- [110] J. M. Titman and B. M. Moores. Nuclear spin relaxation and translational diffusion in dilute alloys of lithium. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 2:592–604, 1972.
- [111] H. C. Torrey. Nuclear spin relaxation by translational diffusion. *Physical Review*, 92:962, 1953.
- [112] C. A. Sholl. Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7:3378, 1974.
- [113] K. Compaan and Y. Haven. Correlation factors for diffusion in solids. Part 2.—Indirect interstitial mechanism. *Transactions of the Faraday Society*, 54:1498–1508, 1958.
- [114] M. Graf, B. Kresse, A. F. Privalov, and M. Vogel. Combining ^7Li NMR field-cycling relaxometry and stimulated-echo experiments: A powerful approach to lithium ion dynamics in solid-state electrolytes. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 51–52:25–30, 2013.

D Eigene Veröffentlichungen

- [I] B. Kresse, A. F. Privalov, and F. Fujara. NMR field-cycling at ultralow magnetic fields. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 40:134–137, 2011.
- [II] A. Herrmann, B. Kresse, J. Gmeiner, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Protracted Crossover to Reptation Dynamics: A Field Cycling ^1H NMR Study Including Extremely Low Frequencies. *Macromolecules*, 45:1408–1416, 2012.
- [III] A. Herrmann, B. Kresse, M. Wohlfahrt, I. Bauer, A. F. Privalov, D. Kruk, N. Fatkullin, F. Fujara, and E. A. Rössler. Mean Square Displacement and Reorientational Correlation Function in Entangled Polymer Melts Revealed by Field Cycling ^1H and ^2H NMR Relaxometry. *Macromolecules*, 45:6516–6526, 2012.
- [IV] R. Meier, A. Herrmann, B. Kresse, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Long-Time Diffusion in Polymer Melts Revealed by ^1H NMR Relaxometry. *ACS Macro Letters*, 2:96–99, 2013.
- [V] M. Graf, B. Kresse, A. F. Privalov, and M. Vogel. Combining ^7Li NMR field-cycling relaxometry and stimulated-echo experiments: A powerful approach to lithium ion dynamics in solid-state electrolytes. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 51–52:25–30, 2013.
- [VI] R. Meier, A. Herrmann, M. Hofmann, B. Schmidtke, B. Kresse, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Iso-Frictional Mass Dependence of Diffusion of Polymer Melts Revealed by ^1H NMR Relaxometry. *Macromolecules*, 46:5538–5549, 2013.
- [VII] B. Kresse, A. F. Privalov, A. Herrmann, M. Hofmann, E. A. Rössler, and F. Fujara. Simultaneous measurement of very small magnetic fields and spin-lattice relaxation. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 59–60:45–47, 2014.
- [VIII] M. Hofmann, B. Kresse, A. F. Privalov, L. Willner, N. Fatkullin, F. Fujara, and E. A. Rössler. Field-Cycling NMR Relaxometry Probing the Microscopic Dynamics in Polymer Melts. *Macromolecules*, 47:7917–7929, 2014.
- [IX] W. Masierak, M. Florek-Wojciechowska, I. Oglodek, R. Jakubas, A. F. Privalov, B. Kresse, F. Fujara, and D. Kruk. Dynamics of $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_6[\text{Bi}_4\text{Br}_{18}]$ by means of ^1H NMR relaxometry and quadrupole relaxation enhancement. *Journal of Chemical Physics*, 142:204503, 2015.
- [X] B. Kresse, M. Hofmann, A. F. Privalov, N. Fatkullin, F. Fujara, and E. A. Rössler. All Polymer Diffusion Regimes Covered by Combining Field-Cycling and Field-Gradient ^1H NMR. *Macromolecules*, 48:4491–4502, 2015.
- [XI] M. Flämig, M. Becher, M. Hofmann, T. Körber, B. Kresse, A. F. Privalov, L. Willner, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Perspectives of Deuteron Field-Cycling NMR Relaxometry for Probing Molecular Dynamics in Soft Matter. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120:7754–7766, 2016.

-
- [XII] M. Hofmann, B. Kresse, A. F. Privalov, L. Heymann, L. Willner, N. Aksel, N. Fatkul-
lin, F. Fujara, E. A. Rössler. Segmental Mean Square Displacement: Field-Cycling
 ^1H Relaxometry vs Neutron Scattering. *Macromolecules*, 49:7945–7951, 2016.
- [XIII] M. Hofmann, B. Kresse, L. Heymann, A. F. Privalov, L. Willner, N. Fatkullin, N. Ak-
sel, F. Fujara, E. A. Rössler. Dynamics of a Paradigmatic Linear Polymer: A Proton
Field-Cycling NMR Relaxometry Study on Poly(ethylene–propylene), *Macromole-
cules*, 49:8622–8632, 2016.
- [XIV] B. Kresse, A. Privalov, M. Hofmann, E. A. Rössler, and F. Fujara. NMR at Larmor
frequencies down to 3 Hz. *To be submitted to Journal of Magnetic Resonance*.
- [XV] K. Volgmann, B. Kresse, A. F. Privalov, F. Fujara, and P. Heitjans. ^7Li Field-cycling
NMR Spin-Lattice Relaxation as Powerful Tool to investigate on Li^+ Diffusion. *To
be submitted*.

E Lebenslauf

09.01.1984	geboren in Groß-Gerau
1990 - 1994	Grundschule, Schiller-Schule, Griesheim
1994 - 2000	Gymnasium, Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
2000 - 2001	High School, Monticello, Minnesota, USA
2001 - 2003	Abitur, Bertolt-Brecht-Schule, Darmstadt
2003 - 2004	Zivildienst, Stadt Griesheim
2004 - 2008	Studium der Physik mit Abschluss BSc. Physik, TU Darmstadt
2008 - 2010	Studium der Physik mit Abschluss MSc. Physik, TU Darmstadt
seit 2010	Promotion, TU Darmstadt

Danksagung

Auf der letzten Seite – und das Wichtigste kommt ja zum Schluss – möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den vergangenen gut fünf Jahren unterstützt und bei Laune gehalten haben und damit auch einen wesentlichen Teil zur Entstehung dieser Arbeit beitrugen!

Das dickste Dankeschön geht an Franz Fujara, der mir diese Arbeit erst ermöglicht hat und uns immer viel Freiheit lässt, aber trotzdem als Ansprechpartner stets zur Verfügung steht. Seine Rolle als Chef übt er durch die Begeisterung für die Projekte und die jeweiligen Fortschritte aus.

Ein weiterer riesiger Dank geht an Ernst Rößler dafür, dass er die physikalische Fragestellung nach Darmstadt getragen hat und immer für eine zeitnahe und schnelle Veröffentlichung der Ergebnisse sorgt.

Vor Allem durch die Aussicht auf eine Stelle als Postdoc hat Michael Vogel die Motivation beim Schreiben hoch gehalten – vielen Dank dafür!

Besonders für die Zeit vor dem Schreiben (als im Labor noch gearbeitet wurde;-) möchte ich mich bei Alexei Privalov bedanken, der immer das richtige (Ersatz-) Teil irgendwo auf Lager hat(te) und bei allen technischen Problemen der richtige Ansprechpartner ist. Auch Markus Rosenstihl gilt mein Dank besonders für seine Expertise bei Soft- und Hardwareproblemen aller Art.

Auch bei den Werkstätten und allen Technikern möchte ich mich bedanken, ohne die ein Labor dieser Art sowie aufwändige technische Entwicklungen nicht möglich wären. Auch wenn Neuentwicklungen oft länger als erhofft dauern, wurden dringende Reparaturen schnell erledigt. Für die Verwaltung der DFG-Gelder und viele weitere bürokratische Dinge gilt mein Dank auch Barbara Böttcher. Dabei darf die DFG als Geldgeber auch nicht vergessen werden!

Einen mega Dank geht an alle Kollegen, Studenten und Ehemaligen der AG Fujara und der AG Vogel für die super Atmosphäre! Namentlich zu erwähnen sind die, die sich lange mit mir das Büro geteilt haben: Florian, Max und Edda sowie Manuel, der sich nun als Betreuer des zickigen FC1 verpflichtet hat;-) Nicht zu vergessen sind Matthias, Moritz, Stefan und Michael D., die nach vier des Öfteren bei uns im Büro aufgetaucht sind – zu denen kann ich zur Zeit nur sagen: „Gebt Gas!“

Auch bei der Bayreuther Arbeitsgruppe möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken, insbesondere bei Axel, Roman, Marius und Max, die mit auf dem Polymer-FC-Projekt arbeiten bzw. gearbeitet haben. Alle anderen kleineren oder größeren Seitenprojekte, ob erfolgreich oder nicht, waren Spannend und haben Spaß gemacht. Also ein dickes Dankeschön an alle Kooperationspartner!

Ebenfalls muss ich mich bei den mittwochs Mensaessern sowie unserem abtrünnigen Mainzer bedanken – geteiltes Leid ist halbes Leid;-) und dieses Jahr wird noch groß gefeiert!

Schließlich möchte ich mich besonders bei meiner Freundin Jana, meiner Familie, meinen Freunden und Bekannten bedanken, die alle stets zu mir halten und mein Leben außerhalb der Uni bestimmen – dabei dürfen auch all die tollen Sportgeräte nicht vergessen gehen:-)